Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

MIA-NAN LU

Licencié ès sciences de l'Université de Pékin

1re THÈSE : Contribution à l'analyse chimique : Séparation de Sn, Bi, Pb et Cd ; Séparation de P, As, V, Al, Fe, Ti, etc. ; Dosage des traces d'or ; Dosage des traces de silicium.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté ; Métallurgie du Tungstène.

soutenues le 16 février 1933 devant la Commission d'examen

Président . . . . . MM. A. TRAVERS

Examinateurs . . . { L. LONGCHAMBON, P. LAFFITTE.

NANCY
IMPRIMERIE GEORGES THOMAS
28, Rue de Solignac
1933

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547412_0018

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

MIA-NAN LU

Licencié ès sciences de l'Université de Pékin

1re THÈSE : Contribution à l'analyse chimique : Séparation de Sn, Bi, Pb et Cd ; Séparation de P, As, V, Al, Fe, Ti, etc. ; Dosage des traces d'or ; Dosage des traces de silicium.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté ; Métallurgie du Tungstène.

soutenues le février 1933 devant la Commission d'examen

Président . . . . . MM. A. TRAVERS

Examinateurs . . . { L. LONGCHAMBON
P. LAFFITTE.

NANCY
IMPRIMERIE GEORGES THOMAS
28, Rue de Solignac
1933

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, MULLER, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E., GUTTON

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. N.	Chimie agricole.
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
DARMOIS	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE	Physique.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques générales.
POIROT	Physique.

Chargé de cours:

M. LAFFITTE	Chimie générale.

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL	Botanique.

Secrétaire: M. BERTRAND

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mes Maîtres:

M. A. TRAVERS

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy
Directeur de l'Institut Chimique

M. L. LONGCHAMBON

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Respectueux hommage.

À M. N. Y. Chang

Ancien Recteur de l'Université Centrale Nationale
de Nankin

Témoignage respectueux et reconnaissant.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'analyse chimique:

Séparation de Sn, Bi, Pb et Cd;
Séparation de P, As, V, Al, Fe, Ti, etc.;
Dosage des traces d'or;
Dosage des traces de silicium.

AVANT-PROPOS

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de résoudre quelques problèmes de chimie analytique.

En raison de la ressemblance des propriétés de Sn, Bi, Pb et Cd, la séparation quantitative de ces éléments est très difficile; ces quatre éléments composant l'alliage de Wood, c'est lui que nous avons choisi pour étudier une méthode précise et pratique.

L'analyse de la vanadinite, minerai habituel de vanadium, présente également de sérieuses difficultés : la séparation de l'acide phosphorique et de l'acide vanadique est délicate et la difficulté est encore accrue par la présence de l'acide arsénique et de l'alumine.

Le dosage rapide de traces d'or dans un minerai, d'une part, et celui du silicium dans les fontes, d'autre part, présentant un intérêt industriel, nous nous sommes efforcé d'y trouver une solution.

Ces différentes études nous ont été inspirées par M. Travers, Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, Directeur de l'Institut Chimique, et ont été exécutées sous sa bienveillante direction. Nous sommes heureux de

pouvoir lui exprimer ici notre profonde reconnaissance et notre respectueux dévouement.

Nous remercions également M. Longchambon, Professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, de ses conseils et de l'intérêt qu'il nous a porté.

PREMIÈRE PARTIE

Séparation de Sn, Bi, Pb et Cd

INTRODUCTION

Les méthodes de dosage de l'étain, du bismuth, du plomb et du cadmium ont fait l'objet de nombreux travaux. Presque toutes les publications s'intéressant à l'analyse contiennent des études sur cette difficile question.

En général, l'étain est dosé gravimétriquement sous forme de SnO^2 obtenu par calcination soit de l'hydrate, soit du précipité que donnent les sels stanniques avec le cupferron. Pour le dosage volumétrique, on a mis à profit les propriétés réductrices des sels stanneux : on utilise comme oxydant le permanganate de potassium, l'iode, le bromate de potassium, les sels ferriques.

Grâce à ses nombreux sels insolubles, le plomb est dosé sous forme de sulfate, de chromate, de molybdate ou de chlorure. Volumétriquement, le plomb est dosé, d'après R.-C. Wiley (1), avec du molybdate d'ammonium, en employant une solution de pyrogallol dans le chloroforme comme indicateur. Tout récemment S. Komaretzkyj (2) a publié une nouvelle méthode de dosage volumétrique au moyen du carbonate

(1) *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.*, *2*, p. 414 (1923).
(2) *Zeit. Anal. Chem.*, *84*, p. 89 (1931).

de sodium titré : le virage de l'indicateur (phthaléine) se produit quand la précipitation du carbonate de plomb est complète.

Pour la détermination du bismuth, les méthodes sont aussi nombreuses. Il peut être dosé sous forme soit de BiOCl, soit de BiOI (3), soit de Bi^2O^3 (4). En le précipitant sous forme d'oxalate (5), on peut titrer le bismuth dans une solution d'acide sulfurique par du permanganate de potassium. A. Lassieur (6) a donné une bonne méthode électrolytique pour le dosage du bismuth, du plomb et de l'étain.

P. Von Berg (7) a dosé volumétriquement le cadmium en utilisant la réaction :

$$CdS + 2HCl + I^2 = CdCl^2 + 2HI + S$$

A. Spacu (8) a publié deux méthodes gravimétriques. D'après lui, le cadmium peut être dosé sous forme soit de $(SCN)^2(CdPy)^2$ par addition de sulfocyanate alcalin et de pyridine, soit de $(CdI^4)\ Cu\ (NH^2.CH^2.CH.NH^2)^2$ par addition de solution d'iodure de potassium et de nitrate double de cuivre et de diéthylènediamine. Un dosage (9) rapide du cadmium s'effectue en traitant une solution neutre de son sel par l'oxalate de sodium ; le précipité est lavé à l'alcool, puis à l'éther et desséché dans le vide au moyen d'une trompe à eau. Malheureusement, cette méthode n'est

(3) W. Zins. — *Zeit. Anal. Chem.*, *72*, p. 417 (1927).
(4) J. Lowe. — *Journ. Prakt. Chem.*, *74*, p. 344 (1858).
(5) W.-W. Scott. — *Stand. Meth. Chem. Anal.*, p. 68 (1920).
(6) Thèse de Doctorat, Paris.
(7) W.-W. Scott. — *Stand. Meth. Chem. Anal.*, p. 68 (1920).
(8) *Zeit. Anal. Chem.*, *73*, p. 279 (1928).
(9) J. Dick. — *Zeit. Anal. Chem.*, *78*, p. 414 (1929).

pas applicable, non seulement en présence de sels ammoniacaux, mais aussi en présence de sels alcalins.

Quant à la séparation de ces quatre métaux, nous n'avons pas, jusqu'ici, trouvé de méthode pratique. A. PINKUS (10) a étudié la réaction du cupferron sur les ions Bi^{+++}, et trouvé que ce réactif précipite le bismuth aussi bien en solutions neutres qu'en solutions acides; c'est ce qui permet d'effectuer la séparation du bismuth d'avec tous les cations ne précipitant pas par le cupferron en présence d'acides forts, comme c'est le cas pour Pb, Cd, Zn, As, Sb^{++++}, Al, Cr, Mn, Ni, Co,Ag et Hg^{++}.

D'autre part, H. FUNK et J. WEINZIERL (11) ont fait la séparation du plomb d'avec le bismuth en précipitant le plomb dans une solution d'acide acétique additionnée d'acétate de sodium sous forme de $PbCrO^4$, tandis que le bismuth reste en dissolution. J.-C. OLSEN (12) a fait les analyses de divers alliages. Pour le dosage de l'alliage de Wood, il précipite, tout d'abord, l'étain sous forme d'acide métastannique. Il sépare le plomb d'avec le bismuth et le cadmium en le précipitant par l'acide chlorhydrique; ensuite, le bismuth est dosé sous forme de BiOCl et le cadmium sous forme de CdS. Nous indiquerons plus loin que le *précipité d'acide métastannique renferme toujours du bismuh, du plomb et du cadmium en quantité non négligeable;* nous voyons donc qu'on ne peut effectuer une séparation quantitative par cette méthode. Notre travail a uniquement pour but de résoudre cette question.

(10) *Bull. Soc. Chem. de Belgique, 37,* p. 267 (1928).
(11) *Zeit. Anal. Chem., 81,* p. 380 (1930).
(12) W.-W. SCOTT. — *Stand. Meth. Chem. Anal.,* p. 236 (1920).

CHAPITRE PREMIER

DOSAGE DE L'ÉTAIN

Nous avons dosé l'étain, soit gravimétriquement sous forme d'acide métastannique, soit volumétriquement par oxydation du chlorure stanneux par l'iode.

I. — Dosage gravimétrique de l'étain

Par oxydation de l'étain métallique avec de l'acide nitrique chaud, de densité 1,3, il se forme d'abord le nitrate stannique, qui par ébullition avec de l'eau s'hydrolyse complètement en acide nitrique et en acide métastannique, insoluble dans l'acide nitrique. En se basant sur ce principe, on peut doser l'étain gravimétriquement sous forme de SnO^2.

Mais s'il y a dans la solution du plomb, du bismuth et du cadmium, — comme c'est le cas de l'alliage de Wood, — le précipité d'acide métastannique n'est jamais pur ; il contient toujours des proportions plus ou moins grandes d'autres oxydes qu'on ne peut pas éliminer par *simple* lavage. D'après Treadwell (1),

(1) *Chim. Anal.*, Ed. française, *1*, p. 244 (1925).

on peut récupérer les métaux entraînés par l'acide métastannique en le soumettant à une fusion sulfurante. Mais nous avons constaté que, si le bismuth, le plomb et le cadmium sont présents ensemble dans le précipité d'étain, leur récupération quantitative est extrêmement difficile, parce que les quantités entraînées sont trop petites pour la séparation correcte de l'un d'avec l'autre.

Nous nous sommes efforcé de chercher un moyen simple et rapide pour enlever toutes les impuretés de l'acide métastannique, et nous y avons réussi en lavant le précipité en présence du courant électrique. Cette méthode non seulement nous permet un dosage rapide et précis de l'étain, mais aussi nous fournit un moyen convenable pour séparer ce métal d'avec le plomb, le bismuth et le cadmium.

Mode opératoire

On met environ 1 gr. d'alliage en planures dans un becher avec 12 cm^3 d'acide nitrique de densité 1,4, on ajoute lentement 6 cm^3 d'eau et on couvre aussitôt avec un verre de montre. Dès que l'eau se mélange avec l'acide, la réaction commence et se poursuit très rapidement par chauffage au bain-marie. Lorsque le dégagement d'oxyde azotique a cessé, on porte à l'ébullition avec addition d'un demi-gramme de nitrate de potassium pour empêcher l'acide métastannique de devenir colloïdal et de passer dans le filtrat. On étend la solution avec 100 cm^3 d'eau et on fait bouillir encore quelques minutes. Après avoir laissé déposer complè-

tement le précipité au bain-marie, on filtre dans un creuset de Norton taré. Le filtrat est en général parfaitement clair. Si l'on constate un trouble ou une opalescence, on refiltre sur le même filtre. On lave à l'eau chaude contenant 2 % d'acide nitrique et 1 % de nitrate de potassium jusqu'à ce que quelques gouttes de filtrat ne donnent plus de coloration jaune avec l'iodure de potassium, puis on lave en présence du courant électrique. Après avoir bien lavé, on calcine le résidu et on pèse.

Technique du lavage. — On emploie comme électrodes deux feuilles de platine rondes. L'électrode négative doit être enfoncée jusqu'au fond du creuset, l'électrode positive étant placée plus haut. Après avoir rempli le creuset avec de la solution de lavage chaude, on fait passer un courant de 1 ampère sous 12 volts. Au bout de cinq minutes, on coupe le courant et on lave. Le dépôt sur la cathode ne se dissout pas dans la solution de lavage pendant le passage du courant; mais aussitôt que le courant est coupé, il se dissout presque instantanément. Cinq ou six lavages sont suffisants pour enlever toutes les impuretés. Pour s'assurer que le lavage est fini, on essaie de temps en temps le filtrat avec KI.

Nous avons constaté que la solution d'acide azotique attaquait le caoutchouc du support du creuset et donnait avec KI également une coloration jaune. Il faut donc maintenir le niveau de la liqueur dans le creuset au-dessous du bord inférieur du caoutchouc.

II. — Dosage volumétrique de l'étain

L'étain peut être dosé directement sans séparation préalable du plomb, du bismuth et du cadmium en utilisant la réaction suivante:

$$2HCl + SnCl^2 + I^2 = SnCl^4 + 2HI$$

Cette réaction a été étudiée par divers auteurs (2). Mais il reste encore trois points à améliorer:

1° Le choix d'un réducteur transformant rapidement et totalement $SnCl^4$ en $SnCl^2$, sans donner d'étain métallique;

2° La facilité d'oxydation à l'air du chlorure stanneux;

3° L'élimination du réducteur avant le titrage.

C'est A. Houot (3) qui a résolu toutes ces questions. Il a fait de nombreux essais sur la réduction de $SnCl^4$ en $SnCl^2$ dans différents milieux et avec divers réducteurs. Pour éviter toutes les erreurs possibles, il a étudié minutieusement les manipulations de la filtration et du titrage.

Mode opératoire

On place la solution stannique dans une fiole conique de 750 à 1000 cm³, on y ajoute 7 grammes environ de fer chimiquement pur (*a*), 35 à 40 cm³

(2) Muller. — *Bull. Soc. Chim.*, *25*, p. 1004 (1901).
(3) Thèse de doctorat, Nancy (1927).
(*a*) D'après Houot, le fer obtenu à partir de son oxyde pur réduit par l'hydrogène est pratiquement le seul convenable; son état pulvérulent et sa facilité d'attaque permettent d'abréger la durée de la réduction totale.

d'acide chlorhydrique concentré, et on dilue à 150 cm^3 environ.

Pour éviter l'entraînement vésiculaire du chlorure stanneux pendant la réduction, il faut surmonter la fiole d'un réfrigérant pour que toutes les vapeurs dégagées soient condensées et fassent retour à la fiole. Quand tout est prêt, on chauffe la solution au voisinage de l'ébullition. Au bout de 12 à 15 minutes, on cesse de chauffer et on laisse refroidir quelques instants. Le réfrigérant est alors lavé avec 50 cm^3 d'une solution chlorhydrique de $TiCl^3$ diluée (15 cm^3 de $TiCl^3$ à 2 ‰ environ) et de l'eau chlorhydrique (à 20 %) jusqu'à remplissage de la fiole. On enlève le réfrigérant et on lave rapidement le bouchon. L'addition de $TiCl^3$ a pour but de parer à l'oxydation du chlorure ferreux durant toutes les manipulations.

La filtration s'effectue sur une essoreuse de 2.000 cm^3 environ ; on utilise, comme matière filtrante, soit une rondelle de flanelle de laine, soit de l'amiante exempte de fer ; la rondelle de flanelle est préférable au point de vue de la rapidité d'écoulement. Après avoir versé sur la rondelle quelques cm^3 d'une solution de $TiCl^3$, on lave le résidu, d'abord à l'eau chlorhydrique à 20 %, puis à l'eau jusqu'à avoir un volume de filtrat de 1500 cm^3 environ. La solution doit être limpide et incolore. On y ajoute 50 cm^3 d'amidon soluble et on titre rapidement à l'iode, directement dans l'essoreuse.

Lorsqu'on a à effectuer plusieurs dosages d'étain, avant chaque filtration, on fait subir à la rondelle le traitement suivant : on lave sur l'essoreuse à l'acide

chlorhydrique concentré, puis à l'eau, jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus coloré par $FeCl^3$; enfin, avant de filtrer la solution à doser, on imbibe la rondelle de quelques cm^3 d'une solution chlorhydrique de $TiCl^3$.

Pour obtenir un dosage exact, il faut suivre les conditions ci-dessous :

Concentration de HCl	20 à 25 %
Concentration de fer max.	1 %
Concentration de $TiCl^3$ max.	0,003 %

Comme le fer n'a aucune action sur le bismuth, le plomb et le cadmium, leur présence n'amène pas de modifications au dosage volumétrique de l'étain, et les résultats obtenus ne sont en rien troublés.

Résultats des expériences

Nous avons fait plusieurs dosages gravimétriques et volumétriques de l'étain dans des mélanges synthétiques d'étain, de plomb, de bismuth et de cadmium dans des proportions pareilles à celles de l'alliage de Wood, et les résultats trouvés ont toujours été satisfaisants.

Etain dosé gravimétriquement

Sn calculé gr.	Sn trouvé gr.
0,1134	0,1139
0,1051	0,1058
0,1075	0,1070
0,1394	0,1397

Etain dosé volumétriquement

Sn calculé gr.	Sn trouvé gr.
0,1125	0,1129
0,1153	0,1147
0,1136	0,1129
0,1185	0,1189

CHAPITRE II

DOSAGE DU BISMUTH

Nous avons indiqué que le bismuth peut être dosé par diverses méthodes. Mais la présence de plomb et de cadmium rend le procédé beaucoup plus compliqué. Nous avons pensé à rechercher une *méthode volumétrique*. D'après WARWICK et KYLE (1), on peut précipiter le bismuth dans une solution nitrique faiblement acide, sous forme d'oxalate basique; on dissout le précipité dans l'acide sulfurique, puis on titre par le permanganate de potassium de la façon habituelle. Mais cette méthode, comme l'a indiqué W.-W. SCOTT (2), ne donne pas des résultats très exacts.

En nous basant sur la méthode gravimétrique de R. STREBINGER et W. ZINS (3), nous avons trouvé une méthode de dosage volumétrique du bismuth, en le précipitant d'abord sous forme de BiOI, puis en le titrant par le permanganate de potassium en milieu fortement chlorhydrique. Nous avons trouvé que les résultats étaient toujours très satisfaisants.

(1) et (2) W.-W. SCOTT. — *Stand. Meth. Chem. Anal.*, p. 68 (1920).
(3) *Zeit. Anal. Chem.*, *72*, p. 414 (1927).

D'après Treadwell, les sels de bismuth donnent, dans une solution faiblement acide, avec l'iodure de potassium, un précipité noir de BiI^3 qui est soluble dans un excès de réactif en donnant une coloration jaune de BiI^4K:

$$Bi(NO^3)^3 + 3KI = BiI^3 + 3KNO^3$$
$$BiI^3 + KI = BiI^4K$$

Mais BiI^4K est peu stable. En diluant la solution avec une quantité d'eau limitée, il précipite de l'iodure noir. Si l'on chauffe avec plus d'eau, le précipité de BiI^3 se transforme quantitativement en BiOI rouge cuivre, cristallin, insoluble dans l'eau:

$$BiI^3 + H^2O = BiOI + 2HI$$

BiOI est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, sans libération d'iode:

$$BiOI + 3HCl = BiCl^3 + HI + H^2O$$

Si l'on ajoute dans cette solution un oxydant et un excès d'acide chlorhydrique, l'iode est mis en liberté:

$$2HCl + O = H^2O + Cl^2$$
$$2HI + Cl^2 = 2HCl + I^2$$

Si, dans le milieu fortement chlorhydrique, on ajoute un excès d'oxydant, l'iode réagit avec le chlore naissant produit par l'action de l'oxydant sur l'acide chlorhydrique, en formant un corps incolore, le monochlorure d'iode:

$$I^2 + 2HCl + O = 2ICl + H^2O$$

Si l'oxydant est le permanganate de potassium, la réaction s'écrit :

$$5BiOI + 26HCl + 2KMnO^4 = 5BiCl^3 + 2KCl + 2MnCl^2 + 5ICl + 13H^2O$$

En se basant sur cette équation, on peut titrer la solution de BiOI, additionnée d'un peu de chloroforme et d'un excès d'acide chlorhydrique, par le permanganate de potassium jusqu'à disparition de la coloration violette de l'iode dans le chloroforme. Le virage est extrêmement net.

Stabilité de ICl : Le monochlorure d'iode n'est pas stable dans l'eau. Mais il est très stable dans la solution fortement chlorhydrique. Nous avons dissous 0 gr. 3 de BiOI dans 25 cm³ de HCl concentré et ajouté 25 cm³ d'eau et 1 cm³ de chloroforme. Après avoir additionné de permanganate de potassium jusqu'à disparition de la coloration de l'iode dans le chloroforme et abandonné pendant 15 jours, en agitant de temps à autre, nous avons constaté que le chloroforme reste encore incolore. Mais si l'on dilue la solution avec de l'eau, et qu'on agite, l'iode se voit immédiatement dans le chloroforme.

Sensibilité de l'iode dans le chloroforme : Nous avons trouvé que 0,015 mg. d'iode dans 100 cm³ d'eau donnent une coloration nettement discernable par agitation avec 1 cm³ de chloroforme.

Mode opératoire

La solution de bismuth ne doit pas contenir trop d'acide (le pH ne doit pas être inférieur à 1,5) et le volume ne doit pas dépasser 10 à 15 cm^3. Si la solution est trop acide, ou le volume trop grand, on évapore presque à sec au bain-marie. Si l'on trouve encore, en inclinant le becher, une gouttelette de liquide, il faut évaporer encore un instant. Quand l'évaporation est finie, on reprend le résidu par 10 à 15 cm^3 d'eau et on chauffe. Si le résidu ne se dissout pas complètement, on ajoute une ou deux gouttes d'acide nitrique 1/4 et on chauffe de nouveau jusqu'à dissolution complète. Si le résidu se dissout très facilement en reprenant par l'eau, il faut ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque diluée jusqu'à ce que le précipité formé sur place se dissolve très lentement par agitation. Quand l'acidité de la solution a été amenée ainsi à une valeur convenable, on commence à précipiter le bismuth en ajoutant, peu à peu, de l'iodure de potassium solide jusqu'à ce que la liqueur surnageante commence à se colorer en jaune, et que l'addition d'un autre cristal augmente nettement la coloration. La couleur jaune se voit très facilement en inclinant un peu le becher. Cette coloration montre que tout le bismuth est transformé en BiI^3, et qu'il y a un faible excès d'iodure de potassium. On peut alors commencer à hydrolyser BiI^3 en BiOI. Mais si l'hydrolyse a lieu trop brusquement, BiOI ne cristallise pas bien, et rend quelquefois la filtration pénible. Il faut donc qu'on ajoute

d'abord 100 cm^3 d'eau et qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tous les précipités noirs se transforment en cristaux rouges. Comme la concentration en ions H^+ (4) augmente la stabilité de BiI^4K, il faut ensuite diluer la solution à 600 cm^3 et chauffer au voisinage de l'ébullition jusqu'à ce que la coloration jaune de la solution surnageante disparaisse complètement, ou tout au moins ne soit plus que très faible. On ajoute alors quelques gouttes d'hélianthine et on fait couler goutte à goutte, dans la solution chaude, une solution d'acétate de sodium à 2,5 % jusqu'à virage de l'indicateur au jaune.

On filtre le précipité (a) sur un filtre en verre d'Iéna (G. 4), et on lave à l'eau bouillante. Ensuite, à l'aide d'un jet de pissette, on fait tomber le précipité dans un flacon de 200 cm^3 à bouchon émeri, on lave le filtre, d'abord à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau froide, on ajoute 25 à 30 cm^3 d'acide chlorhydrique, on bouche immédiatement le flacon et on agite. Le précipité se dissout dans HCl presque instantanément. Le volume final de la solution ne doit pas dépasser 100 cm^3. On ajoute alors 1 cm^3 de chloroforme et on titre la solution, à froid, par le permanganate de potassium (N/10) jusqu'à ce que la coloration dans le chloroforme disparaisse.

(4) R. Strebinger et W. Zins. — *Zeit. Anal. Chem.*, *72*, p. 417 (1927).

(*a*) On peut peser le précipité de BiOI en filtrant dans un filtre de verre taré et en séchant à 110° C.

Bismuth dosé volumétriquement par $KMnO^4$

Bi calculé gr.	Bi trouvé gr.
0,0599	0,0594
0,1198	0,1199
0,1198	0,1207
0,2396	0,2398
0,2396	0,2398

Séparation du bismuth d'avec le plomb

Nous avons constaté qu'en présence de bismuth, la méthode habituelle de séparation du plomb à l'état de $PbSO^4$ donnait des résultats défectueux. Le bismuth est toujours entraîné en quantité non négligeable. L'explication tient peut-être dans les faits suivants: une partie du bismuth se transforme en oxyde lorsqu'on évapore la solution de plomb en milieu sulfurique, jusqu'aux fumées blanches. Cet oxyde de bismuth ne se dissout ensuite que difficilement dans l'acide dilué. Or, pour précipiter quantitativement le plomb, la solution ne doit pas contenir trop d'acide sulfurique. La condition exigée par l'un n'est pas favorable à l'autre. C'est là la difficulté qu'on trouve dans la séparation de ces deux métaux.

D'après R. Strebinger (5), le bismuth peut être convenablement séparé d'avec le plomb par le for-

(5) *Zeit. Anal. Chem.*, *72*, p. 417 (1927).

miate de sodium en milieu faiblement acide. Le bismuth est quantitativement précipité, tandis que le plomb reste en dissolution.

Mode opératoire

La solution contenant $Bi(NO^3)^3$ et $Pb(NO^3)^2$ ne doit être que très légèrement acide. Si elle est trop acide, il est préférable de l'évaporer presque à sec au bain-marie, comme nous l'avons indiqué plus haut. On reprend le résidu humide par 20 cm^3 d'eau et on chauffe jusqu'à dissolution complète. La solution est ensuite diluée à 300 cm^3 environ et chauffée au voisinage de l'ébullition. La formation éventuelle d'un trouble de nitrate basique de bismuth est sans importance. On ajoute à la solution chaude quelques gouttes d'héliantine et une solution de formiate de sodium (2N), d'abord goutte à goutte jusqu'à ce que l'indicateur vire au jaune, puis un léger excès. Après avoir abandonné pendant 30 minutes au bain-marie, on filtre sur pâte de verre (G. 4) et on lave à l'eau bouillante.

Pour enlever les dernières traces de plomb et pour transformer le bismuth en BiOI, on dissout le précipité de formiate dans un peu d'acide azotique 1/4, on évapore la solution presqu'à sec, on reprend le résidu par l'eau, et on dose le bismuth exactement comme il a été indiqué plus haut.

On peut doser le plomb dans le filtrat suivant la méthode que nous indiquerons plus loin.

Résultats des expériences

Pb employé gr.	Bi employé gr.	Bi trouvé gr.
0,0798	0,0989	0,0990
0,0798	0,0989	0,0987
0,1596	0,0989	0,0992
0,1596	0,2967	0,2969
0,1596	0,5934	0,5939

Séparation du bismuth d'avec le cadmium

Le cadmium, comme le plomb, ne précipite pas par le formiate de sodium en milieu acide. Nous avons donc pu le séparer d'avec le bismuth par le procédé que nous avons décrit plus haut.

Résultats des expériences

Cd employé gr.	Bi employé gr.	Bi trouvé gr.
0,1327	0,0987	0,0989
0,1327	0,0987	0,0986
0,2654	0,2002	0,2004
0,2654	0,2002	0,2008
0,2654	0,4004	0,4009

CHAPITRE III

DOSAGE DU PLOMB

Pour le dosage du plomb, M. TRAVERS nous a proposé *une nouvelle méthode volumétrique,* très rapide et très précise.

Si l'on fait bouillir la solution du plomb avec un excès de liqueur de Labarraque, on précipite quantitativement le plomb sous forme de PbO^2 brun:

$$Pb(NO^3)^2 + NaOCl + 2NaOH = PbO^2 + NaCl + 2NaNO^3 + H^2O$$

Si l'on dissout le peroxyde de plomb dans l'acide chlorhydrique, en présence d'iodure de potassium, il y a une libération immédiate de l'iode:

$$PbO^2 + 4HCl = PbCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$$
$$Cl^2 + 2KI = 2KCl + I^2$$

On peut titrer l'iode libéré de la façon habituelle.

Mode opératoire

On ajoute à la solution de plomb un excès de liqueur de Labarraque et on fait bouillir pendant

15 minutes. Après avoir laissé déposer le précipité de PbO^2 au bain-marie, on filtre à chaud et on lave à l'eau chaude contenant 1 % de nitrate de potassium pour éviter que PbO^2 ne devienne colloïdal et ne passe dans le filtrat. Ensuite on perce le filtre, on fait tomber, à l'aide d'un jet de pissette, le précipité dans le becher où on a fait la précipitation, on ajoute 30 cm^3 d'iodure de potassium (10 %) et 10 cm^3 d'acide chlorhydrique, on agite, on dilue à 500 cm^3 et on titre par $Na^2S^2O^3$ N/20 en présence d'amidon. Le filtre est titré dans un autre becher.

Si la quantité de PbO^2 est grande, le précipité jaune de $Pb\,I^2$, qui se forme par addition de KI, ne se dissout pas complètement par dilution de la solution, et, par conséquent, rend le virage de l'indicateur imprécis. Mais cet inconvénient peut être facilement évité. Au lieu de prendre un becher, on fait tomber le précipité dans un ballon jaugé de 250 cm^3, on ajoute la quantité nécessaire de KI et de HCl, on ferme le ballon et on agite. Le ballon est ensuite rempli avec de l'eau jusqu'au trait de jauge et agité de nouveau. Le précipité se dépose très rapidement. On prend, alors, 50 cm^3 de la liqueur claire surnageante, on dilue à 200 cm^3 et on titre par $Na^2S^2O^3$ N/20 en présence d'amidon. Quand le titrage est terminé, la solution est parfaitement limpide. Le virage est extrêmement net. Le filtre est titré dans le becher où l'on a fait la précipitation.

Résultats des dosages

Pb calculé gr.	Pb trouvé gr.
0,0955	0,0956
0,0955	0,0955
0,1910	0,1913
0,3820	0,3822
0,3820	0,3817

Applications générales de la méthode

Par cette méthode volumétrique, *nous pouvons doser le plomb en présence de tous les métaux qui ne forment pas de peroxyde* par suite de l'oxydation par la liqueur de Labarraque, et qui ne réagissent pas sur l'iodure de potassium ajouté. Nous ne citerons ici que quatre de nos dosages.

1° *Dosage du plomb en présence du cadmium*

On traite la solution de plomb et de cadmium par la liqueur de Labarraque, et on dose le plomb exactement comme nous avons indiqué plus haut. Le précipité de cadmium produit par le réactif ajouté est sans importance, parce qu'il se dissout complètement par addition ultérieure d'acide chlorhydrique.

Cd employé gr.	Pb employé gr.	Pb trouvé gr.
0,0808	0,0935	0,0932
0,1616	0,0935	0,0933
0,1616	0,1870	0,1872
0,1616	0,1870	0,1867
0,3232	0,1870	0,1868

2° *Dosage du plomb en présence de l'étain*

$Sn(OH)^4$ fraîchement précipité est soluble dans un excès d'alcali; nous avons mis à profit cette propriété pour maintenir l'étain en solution par addition de potasse. L'hydroxyde de plomb aussi est soluble dans les alcalis, mais il est quantitativement précipité par ébullition avec la liqueur de Labarraque.

A la solution de plomb et d'étain, on ajoute, goutte à goutte, de la potasse diluée jusqu'à ce que le précipité, qui se forme au début, soit presque complètement redissous, et on dose le plomb par addition de liqueur de Labarraque comme nous avons indiqué plus haut.

Il faut éviter un grand excès de potasse car PbO^2 se dissoudrait sous forme de plombate.

Sn employé gr	Pb employé gr	Pb trouvé gr
0,1235	0,2114	0,2112
0,1235	0,2114	0,2116
0,2470	0,2114	0,2120
0,2470	0,2568	0,2565
0,2470	0,2568	0,2573

3° *Dosage du plomb en présence du zinc*

Nous avons dosé le plomb en présence du zinc par le même procédé qu'en présence de l'étain.

Zn employé gr	Pb employé gr	Pb trouvé gr
0,2400	0,1510	0,1502
0,2400	0,1510	0,1504
0,2400	0,1510	0,1504
0,4800	0,3020	0,3018
0,4800	0,3020	0,3016

4° *Dosage du plomb en présence de l'argent*

Le plomb est dosé en présence de l'argent comme en présence du cadmium.

Ag employé gr	Pb employé gr	Pb trouvé gr
0,1046	0,2030	0,2038
0,1046	0,2030	0,2035
0,2092	0,2030	0,2030
0,2092	0,2030	0,2034
0,2092	0,2030	0,2032

CHAPITRE IV

DOSAGE DU CADMIUM

Parmi les nombreuses méthodes indiquées pour le dosage du cadmium, nous avons trouvé que celle de R.-C. WILEY (1) donnait des résultats très satisfaisants. D'après lui, le cadmium est précipité sous forme de $CdMoO^4$, qui est insoluble dans l'eau, mais un peu soluble dans une solution diluée d'acide acétique. Le précipité est cristallin, blanc, et devient très légèrement rose en séchant. Il est stable à 120° C.

D'après WILEY, on peut aussi titrer la solution chaude de cadmium par une solution étalon de molybdate d'ammonium, en employant l'acide pyrogallique comme indicateur. Mais nous avons constaté que le virage de l'indicateur n'est pas net, et, par conséquent, les résultats trouvés ne sont pas précis.

Mode opératoire

La solution de cadmium ne doit contenir ni alcalis en excès, ni acides minéraux. On rend la solution légèrement alcaline par addition d'ammoniaque, puis

(1) *Ind. and Eng. Chem. Ed., 3,* p. 14 (1931).

de plomb, le précipité de cadmium est redissous dans un peu d'acide azotique 1/4; on dilue la solution et on reprécipite le cadmium par un excès de potasse. Après avoir filtré et lavé, on dissout le précipité dans le moins possible d'acide azotique 1/4, on élimine l'excès d'acide par évaporation au bain-marie et on reprend le résidu par l'eau bouillante. Si la solution a encore une réaction acide, on ajoute de l'ammoniaque diluée jusqu'à ce que la solution soit alcaline au tournesol, puis de l'acide acétique jusqu'à ce que la solution soit acide au même réactif. La solution est alors étendue à 200 cm^3 et portée à l'ébullition. Ensuite, le cadmium est précipité par addition de molybdate d'ammonium, comme il a été indiqué plus haut.

Résultats des expériences

Pb employé gr	Cd employé gr	Cd trouvé gr
0,0935	0,0808	0,0803
0,1870	0,0808	0,0810
0,1870	0,1616	0,1614
0,3740	0,1616	0,1619
0,3740	0,1616	0,1618

CHAPITRE V

APPLICATION DES MÉTHODES PRÉCÉDENTES A L'ANALYSE DE L'ALLIAGE DE WOOD

I. — Attaque de l'alliage

Nous avons deux moyens pour attaquer l'alliage de Wood suivant la méthode qui servira à doser l'étain.

Si l'étain est dosé gravimétriquement, l'alliage, préalablement réduit en limailles aussi fines que possible, est attaqué par l'acide azotique de densité 1,4 additionné de 6 cm^3 d'eau, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Si l'étain est dosé volumétriquement, on attaque l'alliage suivant la méthode de Houot (1).

On traite 1 gr. environ d'alliage en limailles par 25 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré saturé de brome. L'attaque commence déjà à froid. On chauffe légèrement. Lorsque l'attaque est bien amorcée, on cesse le chauffage qu'on reprend dès qu'un ralentissement se manifeste, et ainsi de suite jusqu'à dissolution complète. On porte alors à l'ébullition pour chasser l'excès de brome.

(1) Thèse de doctorat, Nancy (1927).

Il faut éviter de faire bouillir avant dissolution totale, sinon on active la volatilisation du brome, et on est conduit à rajouter du réactif avant la fin de l'opération. Le criterium d'une attaque bien conduite est la quantité d'acide bromé utilisée; 25 cm^3, en général, sont largement suffisants pour un gramme d'alliage.

L'attaque terminée, on ajoute 25 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 25 cm^3 d'eau oxygénée à 12 volumes, et on fait bouillir jusqu'à disparition des halogènes formés et destruction de l'excès d'eau oxygénée.

II. — Dosage de l'étain

L'étain est dosé soit gravimétriquement, soit volumétriquement, par les procédés que nous avons décrits plus haut. Si on veut doser le bismuth dans la même prise, l'étain est précipité sous forme d'acide métastannique, et le précipité est lavé et filtré en présence du courant électrique, suivant le procédé décrit plus haut. Le filtrat contient le bismuth, le plomb et le cadmium.

III. — Dosage du bismuth

Le filtrat de l'étain est évaporé jusqu'à deux ou trois cm^3 de liqueur. On reprend par 50 cm^3 d'eau chaude et on fait bouillir. La solution doit être claire. On étend ensuite la solution avec 500 à 600 cm^3 d'eau et on fait bouillir de nouveau. A ce moment, les sels

de bismuth doivent commencer à s'hydrolyser. Si l'hydrolyse n'a pas lieu, cela indique que la solution contient trop d'acide. Mais il ne faut pas faire la neutralisation par addition de formiate de sodium, parce qu'une grande quantité de celui-ci dans la solution est nuisible au dosage ultérieur du plomb. On neutralise la majeure partie de l'acide libre dans la solution par addition de potasse diluée jusqu'à ce que les sels de bismuth commencent à s'hydrolyser. (Il ne faut pas neutraliser la solution par l'ammoniaque, parce que l'ammoniaque est aussi nuisible au dosage du plomb, à cause de la formation d'hydrazine, par réaction de la liqueur de Labarraque sur l'ammoniaque.) Ensuite on ajoute, à l'ébullition, du formiate de sodium, d'abord goutte à goutte, jusqu'à virage au jaune de l'hélianthine, puis en léger excès. Après avoir laissé au repos pendant une demi-heure au bain-marie, on filtre le précipité dans un creuset de verre et on lave à l'eau bouillante. Pour éliminer les dernières traces de plomb et de cadmium, on redissout le précipité de bismuth dans très peu d'acide azotique chaud (1/4), on dilue la solution à 500 cm^3 avec de l'eau et on ajoute, à l'ébullition, 3 cm^3 de la solution de formiate de sodium, puis de la potasse diluée jusqu'à ce que l'héliantine vire au jaune. On laisse déposer le précipité au bain-marie. Après avoir été filtré et bien lavé à l'eau bouillante, le précipité de bismuth est transformé en BiOI, et le bismuth est ensuite dosé volumétriquement d'après les procédés décrits plus haut.

IV. — Dosage du plomb

Les filtrats du bismuth contiennent le plomb, le cadmium et beaucoup de formiate de sodium. Nous avons constaté que, par suite de son pouvoir réducteur, une grande quantité de formiate de sodium dans la solution retardait l'oxydation du plomb par la liqueur de Labarraque, et rendait quelquefois la filtration très pénible. Pour éviter ces inconvénients, on évapore les filtrats du bismuth à sec, et on détruit le formiate par addition de 10 à 15 cm^3 d'acide azotique concentré (d = 1,4). La réaction est très violente. L'acide azotique doit être ajouté très lentement. Quand la réaction ralentit, on chauffe au bain de sable presqu'à sec, on fait tomber, à l'aide d'un jet d'eau chaude, le résidu dans un becher, on dilue à 150 cm^3 et on chauffe. Quand tout est dissous, le plomb est précipité par addition de liqueur de Labarraque et dosé volumétriquement sans séparer le cadmium, comme il a été indiqué plus haut.

V. — Dosage du cadmium

On prend une nouvelle prise de l'alliage. Après avoir éliminé l'étain sous forme d'acide métastannique et le bismuth sous forme de formiate, comme nous avons indiqué plus haut, on évapore la solution contenant le plomb et le cadmium jusqu'à 150 cm^3 environ. Ensuite le cadmium est séparé d'avec le plomb par addition de potasse, puis dosé sous forme de $CdMoO^4$, comme il a été indiqué plus haut.

Analyses des mélanges synthétiques de Sn, Bi, Pb et Cd.

		Prise gr	Trouvé gr
(I)	Sn	0,1542	0,1545
	Bi	0,5837	0,5832
	Pb	0,2375	0,2372
	Cd	0,1485	0,1483
(II)	Sn	0,1638	0,1639
	Bi	0,5438	0,5435
	Pb	0,2486	0,2482
	Cd	0,1562	0,1560
(III)	Sn	0,1325	0,1331
	Bi	0,5237	0,5232
	Pb	0,2555	0,2553
	Cd	0,1572	0,1570

Analyses de l'alliage de Wood.

(I)		(II)	
Sn	0,1462	Sn	0,1468
Bi	0,4904	Bi	0,4900
Pb	0,2379	Pb	0,2381
Cd	0,1232	Cd	0,1235
	0,9977		0,9984

(III)		(IV)	
Sn	0,1460	Sn	0,1464
Bi	0,4905	Bi	0,4902
Pb	0,2380	Pb	0,2376
Cd	0,1235	Cd	0,1232
	0,9980		0,9974

Résumé de la première partie

Résumons brièvement les résultats originaux de cette première partie de notre travail.

Pour le dosage de l'étain, nous avons fait une très importante modification dans la méthode gravimétrique. Les impuretés entraînées par le précipité d'acide métastannique sont, en général, considérées par les analystes comme très difficiles à éliminer. Nous les enlevons simplement par lavage en présence du courant électrique (application de l'électroosmose).

Nous avons utilisé la méthode gravimétrique de dosage du bismuth de Zins, mais terminé par un dosage volumétrique de BiOI dans une solution fortement chlorhydrique, à l'aide du permanganate de potassium.

Quant au dosage du plomb, nous avons donné une méthode encore inédite. En précipitant ce métal à l'état de PbO^2 par addition de liqueur de Labarraque, nous avons pu le titrer, après réaction sur l'iodure de potassium additionné d'acide chlorhydrique (titrage de l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium). Cette méthode convient non seulement en raison de sa rapidité et de sa précision, mais elle est susceptible d'une application très générale.

Enfin, grâce à la séparation très simple du plomb d'avec le cadmium, par addition de potasse en excès, nous avons pu doser quantitativement ce dernier sous forme de $CdMoO^4$.

DEUXIÈME PARTIE

Séparation de P, As, V, Al, Fe, Ti, etc.

(Analyse d'un minerai de vanadium)

INTRODUCTION

L'analyse des minerais de vanadium ne semble pas, *a priori,* très compliquée. Il y a de bonnes méthodes connues. Mais on rencontre quelques difficultés dans la séparation des acides phosphorique, arsenique et vanadique entre eux, et d'avec l'alumine et l'oxyde de fer. Nous n'avons pas, dans les traités d'analyse, trouvé de méthodes précises et adéquates. BERZELIUS, DAMOUR, THOMSON et l'HOTE (1) ont fait des analyses de la vanadinite; mais dans leurs minerais, il n'y avait ni aluminium, ni phosphore. En l'absence de ces éléments, le procédé d'analyse est très simple, et on ne rencontre aucune difficulté.

D'autre part, HILLEDEBRAND a, d'après TREADWELL (2), donné une méthode pour doser le vanadium dans les minerais de fer et dans les roches. D'après lui, on fond le minerai ou la roche avec du carbonate de sodium. La fusion alcaline, suivie de la reprise par l'eau, sépare le fer et le titane des acides arsénique, vanadique et phosphorique, et de l'alumine. Mais les difficultés sont encore très grandes.

---

(1) *Encyclopédie Scientifique,* Industrie des Métaux Secondaires, p. 137 (1908).
(2) *Treadwell, Chim. Anal., 2,* p. 228 (Ed. Française, 1925).

Pour séparer l'alumine et la silice d'avec les acides vanadique, arsénique et phosphorique, etc., Treadwell propose de neutraliser presque complètement la solution par l'acide azotique. Mais nous avons constaté que, aussitôt que la solution approche de la neutralité, une partie du vanadate, du phosphate et de l'arséniate est entraînée par l'alumine. On ne peut, par ce moyen, effectuer une séparation quantitative.

Le problème de la séparation des trois acides entre eux n'est pas résolu dans la méthode précédente.

Il ne l'est pas non plus si on précipite les trois acides par NO^3Hg.

Treadwell propose de précipiter les acides phosphorique et arsénique par le molybdate, après réduction du vanadium à l'état de V^{++++}. Mais la précipitation de P^2O^5 et de As^2O^5 sous forme d'arsenio et de phosphomolybdate se fait en milieu fortement nitrique qui oxyde lentement, même à froid, V^{++++} en V^{+++++}; or, la présence d'acide vanadique gêne dans le dosage du phospho et de l'arséniomolybdate.

Nous avons constaté que la présence d'acide vanadique rend incomplète la précipitation du phosphomolybdate. Nous avons fait des essais sur des solutions de même concentration en acide phosphorique (20 mg. de P^2O^5) additionnées de différentes quantités d'acide vanadique (20 mg., 100 mg..., 800 mg. de V^2O^5). Dans ces cas, le précipité devient rouge jaunâtre au lieu de jaune clair. La quantité d'acide phosphorique dans le précipité diminue sensiblement, quand on augmente l'addition d'acide vanadique dans la solution. D'autre part, quand la quantité de ce dernier atteint

trente ou quarante fois la quantité d'acide phosphorique, la précipitation du phosphomolybdate devient très difficile et est pratiquement nulle.

D'après ce que nous venons d'indiquer, il est évident que, si on pouvait trouver une méthode permettant d'éliminer, tout d'abord, le vanadium de son minerai, le procédé d'analyse serait de beaucoup simplifié. La volatilité de l'oxychlorure de vanadium nous en a donné un moyen ; et nous avons réussi à volatiliser complètement l'acide vanadique par un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans un four électrique à 400° C environ.

Au contraire, dans les mêmes conditions, l'oxychlorure de phosphore ne se forme pas, et l'acide phosphorique n'est pas volatilisé (la formation de $POCl^3$ ne se produit qu'avec *Cl naissant* et non avec ClH).

L'oxychlorure d'arsenic se forme à 450° C. Mais si on sépare l'acide vanadique d'avec l'acide arsénique à 400° C par HCl gazeux, on risque d'entraîner un peu d'arsenic. Nous doserons donc l'acide arsénique par une autre méthode applicable même en présence d'acide vanadique.

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS SUR LA VOLATILISATION DE L'ACIDE VANADIQUE PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX

I. — Préparation de l'acide chlorhydrique gazeux

Quelques auteurs (1) ont préféré préparer l'acide chlorhydrique gazeux par addition d'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique concentré. Nous avons constaté que le gaz chlorhydrique ainsi obtenu entraîne trop de vapeur d'eau, difficile à éliminer.

Au lieu de prendre l'acide chlorhydrique concentré, nous avons pris le chlorure de sodium solide fondu. L'acide sulfurique est ajouté, goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à brome, au chlorure de sodium placé dans un rectificateur qu'on chauffe doucement quand un ralentissement du dégagement de gaz se manifeste. La vapeur d'eau entraînée par le courant de gaz chlorhydrique est arrêtée par barbottage dans de l'acide sulfurique concentré qui est de temps en temps renouvelé.

(1) R. C. Roark and C. C. Mc-Donnell, *Jour. Ind. Eng. Chem.*, *4*, p. 327 (1916).

II. — Essais de volatilisation sur l'acide vanadique anhydre

Nous avons, tout d'abord, fait des essais sur l'acide vanadique seul. Nous avons préparé cet acide en ajoutant du nitrate mercureux dans une solution légèrement alcaline de métavanadate d'ammonium; le précipité de vanadate mercureux ainsi obtenu, mis dans une nacelle de platine ou de porcelaine, est calciné doucement dans un moufle jusqu'à élimination complète du mercure. On place ensuite la nacelle dans un four électrique et on fait passer un courant d'acide chlorhydrique *gazeux parfaitement sec.* Quand l'air dans le four est complètement chassé par le gaz chlorhydrique, on chauffe le four. Nous avons constaté que l'acide vanadique commence à se volatiliser dès 250° C environ, mais que la volatilisation n'est active qu'à 400° C.

$$V^2O^5 + 6\ HCl \rightarrow 2\ VOCl^3 + 3\ H^2O$$

La réaction avance très rapidement; sa durée dépend de la quantité d'acide vanadique. En général, une durée d'une heure et demie est largement suffisante pour faire une expérience. Lorsque le dégagement de fumées brunes est terminé, la réaction est finie. Après refroidissement, on fait sortir la nacelle. Nous avons constaté que tout l'acide vanadique est bien volatilisé ainsi.

III. — Essais de volatilisation sur les vanadates d'aluminium et de magnésium

Pour nous assurer que la méthode était applicable aux vanadates de métaux dont les oxydes ne sont pas volatilisés par l'acide chlorhydrique gazeux, nous avons préparé du vanadate d'aluminium en ajoutant un excès de chlorure d'aluminium à une solution légèrement ammoniacale de métavanadate d'ammonium. Une quantité convenable de pulpe de papier a été également mise dans la solution et bien mélangée avec le précipité, afin que celui-ci, après calcination, puisse être facilement pulvérisé. On fait alors entrer le vanadate d'aluminium dans le four électrique et on fait passer le courant d'acide chlorhydrique gazeux à 400° C pendant une heure et demie. Après refroidissement, on sort le résidu, on le fond avec du bisulfate de potassium, on reprend la masse fondue par l'eau et on fait bouillir la solution après addition de brome dont l'excès est chassé par ébullition. On sait que des traces d'acide vanadique donnent une coloration rose par addition d'eau oxygénée. Nous avons constaté que la solution obtenue ne donnait aucune réaction avec ce réactif. Nous avons aussi fait des essais sur le vanadate de magnésium et obtenu les mêmes résultats. Nous pouvons donc conclure que *l'acide chlorhydrique gazeux volatilise le vanadium d'un vanadate quelconque.*

IV. — Applications générales

Nous avons constaté que, outre l'acide vanadique, il y a beaucoup d'autres oxydes qui sont volatilisés par l'acide chlorhydrique gazeux. L'oxyde d'arsenic se volatilise à 450° C., l'oxyde de plomb à 780° C., ceux de fer et de manganèse à 1000° C. environ.

Par contre, à ces températures, Al^2O^3, SiO^2, TiO^2, P^2O^5 et les oxydes des métaux alcalinoterreux et alcalins ne se volatilisent pas. On emploiera donc avantageusement cette méthode dans tous les cas où l'on se propose d'éliminer rapidement et complètement les oxydes des métaux lourds pour effectuer ensuite le dosage de l'alumine et des éléments alcalins et alcalinoterreux ; ce dosage sera très précis du fait de l'enrichissement en ces éléments qui résulte de l'emploi de notre méthode.

CHAPITRE II

SÉPARATION DE L'ACIDE VANADIQUE D'AVEC L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET L'ALUMINE

En utilisant la volatilisation de l'acide vanadique par l'acide chlorhydrique gazeux, nous avons pu séparer celui-ci d'avec l'acide phosphorique et l'alumine, et par conséquent doser ces deux derniers sans difficulté. Plusieurs essais ont été faits sur le mélange de ces trois substances, et nous avons trouvé que les résultats étaient satisfaisants.

Le mélange a été préparé par addition de chlorure d'aluminium de titre connu à une solution légèrement ammoniacale d'acide vanadique et d'acide phosphorique de titres connus également. On y ajoute une quantité convenable de pulpe de papier pour la raison indiquée plus haut. Pour que l'acide phosphorique soit complètement précipité, il faut ajouter un excès net de chlorure d'aluminium. Comme nous ne dosons pas dans ce cas l'acide vanadique, la précipitation incomplète de celui-ci est sans importance. Après avoir été filtré et lavé, le précipité de vanadate et de phosphate d'aluminium est calciné et pulvérisé. L'acide vanadi-

que est ensuite complètement chassé de ce mélange par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, comme nous l'avons indiqué plus haut. Pour vérifier que la volatilisation de l'acide vanadique n'a entraîné ni acide phosphorique, ni alumine, nous avons analysé le résidu par la méthode décrite ci-dessous.

Dosage de l'acide phosphorique et de l'aluminium

Pour la séparation de l'acide phosphorique d'avec l'aluminium, les traités d'analyse n'indiquent pas d'autres méthodes que le dosage de la somme (P^2O^5 + Al^2O^3), suivi de celui de P^2O^5, après séparation du phosphomolybdate. En se basant sur le fait que le phosphate d'aluminium est soluble dans les alcalis;

$$PO^4Al + 6\ NaOH = PO^4Na^3 + Al(ONa)^3 + 3\ H^2O$$

M. Travers et Mlle Perron (1) ont pu séparer l'acide phosphorique d'avec l'aluminium en précipitant, dans une solution alcaline, le premier sous forme de $(PO^4)^2Ba^3$, par addition de chlorure de baryum:

$$2\ PO^4Na^3 + 3\ BaCl^2 = (PO^4)^2Ba^3 + 6\ NaCl$$

L'aluminium est ensuite dosé à la façon habituelle dans le filtrat.

(1) *Ann. de Chim.*, *33*, p. 539 (1923).

Mode opératoire

Après l'élimination de l'acide vanadique, on fond le résidu d'acide phosphorique et d'alumine avec de la potasse (environ 6 fois le poids de résidu), et on reprend la masse fondue par 200 cm^3 d'eau bouillante. La solution doit être claire. L'acide phosphorique est alors précipité à l'ébullition par addition de chlorure de baryum (2 fois la proportion théorique). Le phosphate de baryum est filtré et lavé à l'eau chaude. Pour éliminer le carbonate de baryum qui se trouve toujours dans le précipité, on dissout celui-ci dans l'acide azotique 1/4 et on précipite, à la façon habituelle, l'acide phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'ammonium, qui est redissous, encore une fois, dans l'ammoniaque. Enfin, l'acide phosphorique est précipité par addition de mixture magnésienne.

Le filtrat du phosphate de baryum est neutralisé, à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique en présence d'une assez forte quantité de sels ammoniacaux (10 %). L'aluminium est ensuite précipité de la solution par addition d'ammoniaque.

Résultats des expériences

V^2O^5 pris gr.	P^2O^5 pris gr.	Al^2O^3 pris gr.	P^2O^5 trouvé gr.	Al^2O^3 trouvé gr.
0,1624	0,1537	0,5734	0,1533	0,5736
0,1433	0,1582	0,5821	0,1574	0,5821
0,2586	0,1511	0,6324	0,1506	0,6326

CHAPITRE III

DOSAGE DU VANADIUM

On a décrit plusieurs méthodes pour doser le vanadium. ROSE (1) précipite l'acide vanadique par le nitrate mercureux. D'après ROSCOE (2), le vanadium est précipité sous forme de vanadate de plomb. Comme nous l'avons indiqué plus haut, ces méthodes ne sont pas applicables aux cas où l'acide vanadique se trouve en présence d'acide phosphorique, d'acide arsénique et d'alumine.

En réduisant l'acide vanadique par l'acide sulfureux, on peut doser le vanadium volumétriquement par le permanganate de potassium. BROWNING et GOODMAN (3) donnent une autre méthode volumétrique. D'après ces auteurs, l'acide vanadique est réduit par l'acide chlorhydrique additionné de certains corps organiques, tels que l'acide tartrique, l'acide oxalique ou l'acide citrique. La solution est alors neutralisée par le bicarbonate de sodium et le vanadium est ensuite dosé par addition d'iode et d'arsénite de sodium. SOMEYA (4) a apporté des améliorations aux

(1) et (2) *Treadwell, Chim. Anal.*, *2*, p. 285, (Ed. Française, 1925).
(3) et (4) *Sci. Rep. Tohoku Imp. Uni*, Série *16*, p. 521 (1927).

procédés de BROWNING et GOODMAN en opérant la réduction de l'acide vanadique par l'amalgame de zinc, en milieu acide minéral. Mais, dans toutes les méthodes, il est évident que, dans la solution de vanadium, aucun élément susceptible d'être réduit ou oxydé par les réactifs ajoutés, ne doit être présent.

L'analyse serait beaucoup plus simple si l'on pouvait doser le vanadium sans séparer préalablement les autres éléments. FURMAN et SOMEYA (5) ont utilisé la diphénylamine comme indicateur pour le dosage de l'acide vanadique par le sulfate ferreux. La diphénylamine se transforme, par action d'un oxydant, en un corps bleu foncé; cette coloration est immédiatement détruite par addition de réducteur, par suite de la formation d'un sel vert. Le virage est extrêmement net.

Au lieu de prendre le sulfate ferreux comme réducteur, M. TRAVERS (6) a titré la solution d'acide vanadique avec le chlorure titaneux.

$$V^{++++} + Ti^{+++} = V^{++++} + Ti^{++++}.$$

$$V^{++++} + \text{diphénylamine} \rightarrow \text{coloration bleue foncée.}$$

$$V^{++++} + \text{diphénylamine} \rightarrow \text{coloration verte.}$$

Comme le chlorure titaneux ne réagit avec les sels ferriques qu'au moment où tout le vanadium a été réduit à l'état tétravalent, nous avons pu doser le vanadium directement dans notre minerai sans séparer préalablement les autres éléments.

---

(5) *Ind. Eng. Chem.*, *17*, p. 314 (1925).
(6) *Comptes Rendus*, *166*, p. 289 (1918).

Préparation de l'indicateur. — L'indicateur est préparé en dissolvant un gramme de diphénylamine dans 100 cm^3 d'acide sulfurique concentré. Trois gouttes de cette solution sont, en général, suffisantes pour chaque dosage.

La teinte de l'indicateur disparaît au repos; il faut donc l'ajouter à la solution juste au moment où on fait le titrage. L'addition d'acide phosphorique est, en outre, indispensable pour faire disparaître la coloration des sels ferriques, s'il y en a dans la solution. Nous avons constaté que l'indicateur n'est stable que dans une solution fortement sulfurique; d'après nos expériences, l'acidité de la solution ne doit pas être inférieure à 10 %.

Résultats des expériences

Vol. de sol. cm^3	H^2SO^4 conc. cm^3	V^2O^5 calculé gr.	V^2O^5 trouvé gr.	Observations
—	—	—	—	—
100	2	0,1356	—	virage insaisissable
—	5	0,1356	—	virage très mauvais
—	7	0,1356	0,1728	virage flou
—	10	0,1356	0,1359	virage net
—	13	0,1356	0,1360	virage net
—	15	0,1356	0,1355	virage net

Dosage du vanadium dans le minerai

Suivant le principe que nous avons cité plus haut, nous avons pu doser le vanadium dans le minerai par une méthode très simple.

On fond un gramme de minerai finement pulvérisé avec 8 grammes de bisulfate de potassium, on reprend la masse fondue par l'eau chaude et on fait bouillir pendant quelques minutes. Il n'est pas nécessaire de filtrer les précipités de silice et de sulfate de plomb formés pendant la fusion. Pour avoir tout le vanadium à l'état pentavalent, on fait bouillir la solution après addition de brome, dont l'excès est complètement chassé par ébullition. Après refroidissement, on ajoute 10 cm^3 d'acide sulfurique et 1 ou 2 cm^3 d'acide phosphorique. Le volume final de la solution ne doit pas dépasser 100 cm^3. On titre à froid la solution additionnée de trois gouttes de diphénylamine, jusqu'à ce que l'indicateur vire au vert.

Dosage de traces de vanadium en présence de titane

Si la quantité de vanadium dans le minerai est inférieure à 0,1 %, on ne peut pas faire le dosage avec exactitude par la méthode au chlorure titaneux. Au cas où il n'y a pas de titane, le vanadium peut être très facilement dosé par la méthode colorimétrique. Mais la présence de titane rend le procédé un peu plus compliqué. Nous avons trouvé que la séparation du vanadium d'avec le titane peut être effectuée par fusion à la potasse. En reprenant la masse fondue par

l'eau et en filtrant, on dose le vanadium dans le filtrat, et le titane dans le résidu.

Mode opératoire

On fond 2 gr. de minerai avec 10 gr. de potasse et 2 gr. de nitrate de potassium, on reprend la masse fondue par l'eau bouillante et on fait bouillir quelques minutes. S'il y a du manganèse dans le minerai, il faut ajouter, pendant l'ébullition, une pincée de peroxyde de sodium, pour précipiter complètement cet élément sous forme de MnO^2. Après avoir laissé déposer le précipité au bain-marie, on filtre et on lave à l'eau bouillante contenant 10 % de nitrate d'ammonium pour empêcher le passage, dans le filtrat, de TiO^2 colloïdal.

Vanadium. — Dans le filtrat, on ajoute de l'acide sulfurique 1/4 jusqu'à ce que la solution soit nettement acide. La précipitation de la silice est sans importance. La solution est ensuite amenée à un volume connu. Lorsque le précipité de silice s'est déposé, on prend une partie aliquote de la liqueur surnageante et on dose le vanadium par colorimétrie.

Titane. — Le précipité sur le filtre est séché. Sur le produit sec, on fait une fusion au bisulfate de potassium, on reprend par l'acide sulfurique à 15 %, on fait bouillir pendant 10 minutes, on filtre à chaud, et on lave sommairement à l'eau bouillante contenant 15 % d'acide sulfurique. Après avoir amené la solution à un volume connu, on prend une partie aliquote et on dose le titane colorimétriquement.

CHAPITRE IV

APPLICATION A L'ANALYSE DU MINERAI DE VANADIUM

I. — Dosage du vanadium

Le vanadium est dosé sur une prise spéciale par la méthode que nous avons indiquée plus haut.

II. — Dosage de la silice, de l'alumine et de l'acide phosphorique

On prend un gramme de minerai. Après avoir éliminé le fer, le plomb, l'arsénic et le vanadium par action de l'acide chlorhydrique gazeux sec à environ 1000° C dans un four électrique, comme il a été indiqué plus haut, on fond le résidu avec 6 gr. de carbonate de sodium, on reprend par l'eau bouillante, et on dose ensuite la silice, à la façon habituelle, en évaporant la solution avec un excès d'acide chlorhydrique.

Dans le filtrat de la silice, on ajoute de la potasse à 10 % jusqu'à ce que le précipité qui se forme au début soit complètement redissous, puis un léger

excès. On dose ensuite l'aluminium et l'acide phosphorique en suivant la méthode au chlorure de baryum indiquée plus haut.

III. — Dosage du plomb et de l'arsenic

On prend un gramme de minerai, on le fait digérer dans une capsule de platine avec 2 cm^3 d'eau, 20 cm^3 d'acide fluorhydrique et 5 cm^3 d'acide sulfurique, et on évapore jusqu'aux fumées blanches. Pour éliminer complètement la silice, une seule évaporation ne suffit pas. Après refroidissement, on ajoute de nouveau 15 cm^3 d'acide fluorhydrique, on agite et on évapore encore une fois. L'excès d'acide fluorhydrique est alors chassé en évaporant deux fois le résidu avec une nouvelle addition de 2 cm^3 d'acide sulfurique jusqu'aux fumées blanches. On reprend ensuite le résidu par 100 cm^3 d'eau, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure avec agitation constante pour assurer la dissolution des sels basiques de fer et d'aluminium. Après avoir ajouté 30 cm^3 d'alcool et laissé au repos pendant une heure, on filtre le précipité de sulfate de plomb sur un creuset de Gooch taré, on lave d'abord à l'eau froide, puis à l'alcool, on sèche et on pèse.

Dosage de l'arsenic

Nous avons dosé l'arsenic par deux méthodes:

1° L'arsenic est dosé dans le filtrat du sulfate de plomb. Après avoir éliminé l'alcool par évaporation au bain-marie, on précipite l'arsenic en milieu très

acide par H^2S à froid, on filtre et on lave. Le précipité est dissous dans l'acide azotique *fumant,* et l'arsenic est reprécipité sous forme de $MgNH^4AsO^4$ à la façon habituelle.

2° L'arsenic est dosé volumétriquement (1). On traite 2 gr. de minerai dans un rectificateur par 250 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 10 gr. de chlorure cuivreux. Un courant d'acide chlorhydrique gazeux barbotte dans la solution à l'ébullition. L'arsenic se transforme en chlorure arsénieux, qui est volatilisé et entraîné par le courant de HCl. Ce courant de gaz est alors refroidi en passant dans un réfrigérant, et ensuite recueilli dans l'eau froide. Lorsqu'un volume de 150 cm^3 de la liqueur est distillé, on cesse la distillation. La solution de chlorure arsénieux est ensuite neutralisée par addition de bicarbonate de sodium et titrée par l'iode N/10.

IV. — Dosage du chlore

La vanadinite étant un chlorovanadate de plomb, $3(VO^4)^2Pb^3.PbCl^2$, il y a donc toujours du chlore dans le minerai.

On fond 1 gr. de minerai avec 6 gr. de carbonate de sodium, on reprend la masse fondue par 300 cm^3 d'eau et on ajoute de l'acide azotique jusqu'à ce que la solution soit nettement acide. La précipitation éventuelle de la silice est sans importance. On ajoute alors un excès de nitrate d'argent de titre connu, on filtre

(1) R.-C. Roark et C.-C. Mc-Donell, *Ind. Eng. Chem.*, 4 p. 327 (1916).

et on lave. Dans le filtrat, on titre l'excès de nitrate d'argent avec le sulfocyanure de potassium en employant un sel ferrique $(SO^4)^3Fe^2.SO^4(NH^4)^2$, comme indicateur. Le chlore est calculé d'après la quantité de nitrate d'argent consommée par suite de la formation de AgCl.

V. — Dosage du fer

On fond à la potasse 1 gr. de minerai, on reprend par l'eau la masse fondue, on fait bouillir pendant quelques minutes, on filtre et on lave à l'eau chaude. Le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique 1/4. Pour oxyder tout le fer en état ferrique, on fait bouillir la solution après addition d'eau oxygénée, dont l'excès est décomposé par ébullition prolongée. Le fer est ensuite titré à froid par une solution de chlorure titaneux en employant le sulfocyanure de potassium comme indicateur.

VI. — Dosage du titane

On prend 1 gr. de minerai. On élimine complètement le vanadium, le fer, etc., par l'acide chlorhydrique gazeux sec à environ 1000° C dans un four électrique, on fond le résidu au bisulfate de potassium, on reprend la masse fondue par l'eau contenant 10 % d'acide sulfurique et on fait bouillir pendant un quart d'heure. Après avoir amené la solution à un volume connu et laissé déposer complètement le précipité de silice, on prend une partie aliquote de la liqueur surnageante et on dose le titane colorimétriquement.

VII. — Dosage du calcium et du magnésium

On enrichit le minerai en calcium et magnésium en volatilisant V, As, Pb et Fe par le gaz chlorhydrique, comme il a été indiqué plus haut. Quand ces éléments sont éliminés, le dosage du calcium et du magnésium devient beaucoup plus simple et les résultats sont plus précis.

On prend 2 gr. de minerai. Après l'élimination du vanadium, du fer, etc., on fond le résidu avec 6 gr. de carbonate de sodium, on reprend la masse fondue par l'eau bouillante et on ajoute un excès d'acide chlorhydrique. La silice est insolubilisée et filtrée à la façon habituelle. Dans le filtrat, on précipite le phosphore, l'aluminium et le titane par addition d'ammoniaque diluée en présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium, on filtre et on lave. Le filtrat contient le calcium et le magnésium. Il est bon de laver le précipité dans un champ électrique.

Calcium: Le calcium dans le filtrat est d'abord précipité par l'oxalate de sodium et ensuite dosé volumétriquement au permanganate de potassium.

Magnésium: Le magnésium se dose par deux méthodes:

1° Le magnésium peut être dosé dans le filtrat provenant du calcium, sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

2° On peut doser le magnésium par une autre mé-

thode (1) très rapide en le précipitant par l'hydroxyquinoléine:

$$MgCl^2 + 2C^9H^6NOH = Mg(C^9H^6NO)^2 + 2HCl$$

HCl formé est neutralisé par addition de NH^4OH

La précipitation est instantanée et quantitative. Mais la solution de magnésium ne doit contenir que des sels alcalins. D'après les auteurs, cette méthode est applicable même aux solutions contenant très peu de magnésium.

Dans notre cas, le magnésium est dosé par le procédé suivant: le filtrat provenant du calcium est évaporé à sec. Les sels ammoniacaux sont éliminés comme d'habitude. On chauffe alors la solution de magnésium à 70° C environ et on ajoute 20 cm^3 de solution de 8-hydroxyquinoléine et 10 cm^3 d'ammoniaque diluée (4 cm^3 par 100 cm^3 de solution). Pour que la précipitation du magnésium soit complète, il faut agiter constamment pendant un quart d'heure. Le précipité se dépose très rapidement. On filtre et on lave à l'eau chaude contenant un peu d'ammoniaque (1 : 40). Le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué (1 : 2) chaud, et la solution est étendue jusqu'à 200 cm^3. On ajoute ensuite, dans cette solution froide, 25 cm^3 de mélange bromure et bromate de potassium et 10 cm^3 d'iodure de potassium à 25 %. La solution est immédiatement titrée par l'hyposulfite de sodium.

Le résultat est calculé d'après l'équation suivante:

$$(B - C)\ A = \text{gr. de MgO}$$

(1) *Am. Chem. Soc.*, *52*, p. 4752 (1930).
Le Ciment, *N° 12*, (1931).

A = gr. de MgO par cm^3 de solution étalon d'hyposulfite de sodium;
B = cm^3 de solution d'hyposulfite équivalant à 25 cm^3 de la solution de bromure-bromate de potassium;
C = cm^3 de solution d'hyposulfite nécessaire pour titrer le précipité de magnésium.

Préparation des réactifs

1° Solution acétique de 8-hydroxyquinoléine (1,25 %): on dissout 25 gr. de 8-hydroxyquinoléine dans 60 cm^3 d'acide acétique glacial et on étend à deux litres avec de l'eau froide.

1 cm^3 = 0 gr. 0016 MgO environ.

2° Solution de bromure-bromate de potassium (0,2 N): On dissout 20 gr. de KBr et 5,57 gr. de $KBrO^3$ dans 20 cm^3 d'eau et on étend à un litre.

Le rapport de cette solution à la solution étalon d'hyposulfite de sodium est obtenu à la façon suivante:

On prend 25 cm^3 de cette solution additionnée de 200 cm^3 d'eau, 20 cm^3 de HCl (1,19) et 10 cm^3 de KI (25 %), et on titre avec l'hyposulfite jusqu'à ce que la solution soit à peu près incolore. On ajoute alors 2 cm^3 de solution d'amidon et on titre de nouveau jusqu'à disparition de la coloration bleue.

3° Solution d'hyposulfite de sodium (0,1 N): On dissout 25 gr. de $Na^2S^2O^3$. 5 H^2O dans un litre d'eau

et on titre cette solution avec la solution (0,1 N) d'iode sublimé.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ de } Na^2S^2O^3 \frac{N}{10} = 0 \text{ gr. } 000504 \text{ MgO}$$

VIII. — Dosage des alcalis

On élimine tout d'abord V, As, Pb et Fe par HCl gazeux sec au four électrique; grâce à cet enrichissement, le dosage des alcalis dans le minerai peut être effectué avec une grande précision.

Le résidu du four est traité par HF et H^2SO^4 pour éliminer la silice. Il est ensuite calciné à 650°, repris par l'eau bouillante et filtré. La majeure partie de l'alumine reste sur le filtre sous forme de sulfate basique. Dans le filtrat, on élimine les traces d'alumine, le titane et la chaux par addition de carbonate d'ammonium et par filtration. Après avoir chassé les sels ammoniacaux, on précipite la magnésie et l'acide phosphorique par $Ba(OH)^2$ et on filtre. L'excès de baryum est éliminé par H^2SO^4 ; après filtration, on évapore à sec et on pèse la somme de K^2SO^4 et Na^2SO^4.

Pour séparer ces deux éléments, on transforme les sulfates en chlorures par addition de $BaCl^2$, on filtre le précipité de $BaSO^4$ et on effectue la séparation par la méthode au perchlorate.

IX. — Dosage de l'acide carbonique

L'acide carbonique est dosé à la façon habituelle. On attaque 4 gr. de minerai dans un petit rectificateur par l'acide sulfurique dilué. L'acide carbonique dégagé est entraîné par un courant d'azote séché et décarbonaté, et passe dans une série de barbotteuses contenant une solution diluée de potasse décarbonatée. Le ballon est chauffé légèrement lorsque un ralentissement de la réaction se manifeste. Après une demi-heure, on verse la solution de potasse dans un becher, et on rince les barbotteuses avec de l'eau décarbonatée. Le carbonate est alors immédiatement précipité par addition de chlorure de baryum. Le précipité est filtré et lavé à l'eau décarbonatée. Toutes les opérations doivent être faites aussi rapidement que possible. On dissout ensuite le précipité dans un excès d'acide chlorhydrique N/5 et on titre l'excès d'acide avec de la potasse N/5.

Résultats des analyses du minerai de vanadium

	I	II
V^2O^5	9,19	9,23
P^2O^5	1,35	1,28
As^2O^5	2,34	2,39
PbO	46,49	46,52
$PbCl^2$	6,33	6,30
SiO^2	16,42	16,48
Al^2O^3	9,12	9,30
Fe^2O^3	1,46	1,45
TiO^2	0,12	0,14
CaO	0,54	0,58
MgO	0,46	0,40
K^2O	1,42	1,38
Na^2O	0,21	0,19
CO^2	0,24	0,23
Perte à 130° C.....	3,90	3,95
	99,59	99,82

Nous avons trouvé que le rapport entre les quantités de $V^2O^5 + P^2O^5 + As^2O^5$ et celles de $PbO + PbCl^2$ obtenues par les analyses, est assez proche du rapport théorique calculé d'après la formule suivante :

$$\frac{9\ PbO,\ PbCl^2}{V^2O^5,\ P^2O^5,\ As^2O^5}$$

qui est dérivée des formules de vanadinite, etc... :

$Pb^5(VO^4)^3Cl$, ou $3(V^2O^5, 3\ PbO), PbCl^2$
$Pb^5(PO^4)^3Cl$, ou $3(P^2O^5, 3\ PbO), PbCl^2$
$Pb^5(AsO^4)^3Cl$, ou $3(As^2O^5, 3\ PbO), Pb\ Cl^2$

$$\text{Rapport théorique : } \frac{9\ PbO, PbCl^2}{V^2O^5, P^2O^5, As^2O^5} = 4{,}11$$

Rapports trouvés :

$$\text{I. } \frac{46{,}49 + 6{,}33}{9{,}19 + 1{,}35 + 2{,}34} = 4{,}10$$

$$\text{II. } \frac{46{,}52 + 6{,}30}{9{,}23 + 1{,}28 + 2{,}39} = 4{,}09$$

Conclusions

Dans cette partie de notre travail, nous avons mis au point un procédé pour séparer V^2O^5 de l'alumine et de l'acide phosphorique : nous volatilisons complètement l'acide vanadique à 400° C. Nous avons montré que l'application de ce procédé est générale. Le fer, le manganèse, le plomb, etc. sont aussi volatilisés par le gaz chlorhydrique, mais à une température plus élevée.

Nous avons également rappelé le principe de la méthode permettant de doser les traces de vanadium *en présence de titane* dans un minerai : la séparation s'effectue simplement par une fusion des oxydes à la potasse, et le dosage du vanadium est fait colorimétriquement.

TROISIÈME PARTIE

Dosage rapide de l'or dans le minerai

INTRODUCTION

La recherche rapide des traces d'or dans un minerai par voie humide comporte un certain nombre de difficultés. La présence des métaux pouvant donner des sels colorés, et susceptibles de réagir sur les réactifs ajoutés accroît encore la complexité. W.-C. Derby (1) a proposé une méthode de dosage de l'or dans les minerais. D'après lui, le minerai est mis à digérer avec une solution d'iode, puis l'or est extrait par le traitement au mercure. Par cette méthode, comme il l'a indiqué lui-même, on ne trouve, au maximum, que 50 % de l'or du minerai. Nous nous sommes proposé de chercher une méthode à la fois rapide et quantitative qui rendrait possible le dosage de petites quantités d'or de l'ordre de trois ou quatre grammes à la tonne de minerai. Mais nous étudierons successivement les questions suivantes :

1° Attaque rapide du minerai ;

2° Extraction complète de l'or ;

3° Sensibilité de la réaction colorimétrique employée.

(1) W.-W. Scott, *Stand. Meth. Chem. Anal.*, p. 194 (Ed. 1920).

CHAPITRE PREMIER

ATTAQUE DU MINERAI

L'or se rencontre à l'état natif ou en combinaison avec le tellure ou d'autres éléments (S par exemple). L'or natif se trouve dans des roches quartzeuses, associé à diverses espèces minérales telles que pyrite cuivreuse, galène, blende, pyrite arsénicale, etc... Les sulfures qui existent dans les quartz aurifères sont souvent aurifères eux-mêmes. Dans les minerais d'alluvion, l'or se trouve en grains de grosseur variable. En combinaison avec le tellure, l'or forme une série de composés connus sous les noms de sylvanite, calaverite, etc... Il se rencontre aussi, en faible proportion, dans de nombreux minerais de cuivre, de plomb, de zinc, de nickel, etc...

La marche à suivre pour arriver à une attaque complète des minerais dépend de l'état sous lequel se trouve l'or. *L'or associé aux sulfures doit être libéré* par grillage préalable. Pour faire des dosages plus rapides, nous avons essayé d'attaquer le minerai, sans l'avoir préalablement grillé, par une *fusion oxydante.* Nous avons d'abord employé le peroxyde de sodium, et obtenu des résultats très satisfaisants. Puis, nous

avons fait des fusions à la potasse avec addition de nitrate de potassium, et constaté que l'attaque était aussi bonne. Nous avons fait plus de cent essais sur une trentaine de minerais d'or, et trouvé que la fusion oxydante entraînait une économie de temps très grande; elle nous a permis d'obtenir, quelquefois des résultats meilleurs que la méthode de grillage. En outre, le minerai, une fois grillé, est plus dur, et, par conséquent, plus difficile à attaquer.

Après la fusion, l'or, libre ou combiné, se transforme en aurate de potassium :

$$2\ Au + 2\ KOH + 3\ O = 2\ AuO(OK) + H^2O$$

Nous avons constaté que l'or était complètement retenu par le précipité d'hydroxyde ferrique (1); le fer est, en effet, toujours présent en quantité suffisante dans le minerai d'or.

Choix d'un creuset

Pour faire la fusion, nous avons d'abord employé des creusets de nickel. Bien que la potasse n'attaque que très peu le creuset, la coloration provenant de la petite quantité de nickel attaqué est déjà suffisante pour entraîner des difficultés dans les traitements ultérieurs. Nous avons ensuite utilisé un creuset d'argent, mais celui-ci ne résiste pas non plus à l'action de la potasse, et surtout de la fusion oxydante. Le problème a été enfin résolu par l'emploi d'un creuset

(1) Probablement par suite de la précipitation de l'or colloïde $<o$ par l'hydroxyde de fer colloïde $>o$.

de fer. Le fer, bien qu'attaquable par la potasse, ne gêne pas dans les traitements ultérieurs ; contrairement au nickel, l'hydroxyde de fer formé retient l'or. Un creuset de fer de six centimètres de hauteur, quatre centimètres de diamètre et trois mllimètres d'épaisseur est la taille convenable à notre travail.

CHAPITRE II

EXTRACTION DE L'OR

L'extraction de l'or par le cyanure de potassium est connue de tous les métallurgistes. Dans notre méthode, le procédé d'extraction est très simple. Après la fusion oxydante, on reprend la masse fondue par l'eau chaude, on filtre et on lave. Ensuite, on fait digérer le résidu sur le filtre avec une solution chaude de cyanure de potassium à 5 %. L'extraction est pratiquement quantitative. Le temps nécessaire à la digestion, la filtration et le lavage ne dépasse pas quelques minutes.

En plus de l'or, le cyanure de potassium dissout aussi $Fe(OH)^3$, $Ni(OH)^2$, $Cu(OH)^2$, etc... Mais tandis que $Ni(OH)^2$ et $Cu(OH)^2$ se dissolvent très facilement dans le cyanure, $Fe(OH)^3$ ne se dissout que très lentement. On pouvait craindre que la présence de ces métaux ne gêne le dosage ultérieur de l'or. Mais nous verrons plus loin que nous avons pu faire disparaître les colorations dues au fer et au cuivre. Il n'en est pas de même pour le nickel. Nous avons essayé de l'éliminer par précipitation sous diverses formes, mais nous avons constaté que tous les compo-

sés du nickel et même du nickel en poudre, sont très solubles dans le cyanure de potassium. Heureusement, le nickel ne se trouve qu'exceptionnellement dans les minerais d'or et l'emploi de creusets de fer n'entraîne aucun inconvénient.

Précipitation de l'or par le zinc

La précipitation de l'or dans la solution de cyanure de potassium se fait très facilement par addition de poudre de zinc. Il semble que cette précipitation n'ait pas lieu, comme on serait tenté de le croire, d'après l'équation :

$$2\ KAu(CN)^2 + Zn = K^2Zn(CN)^4 + 2\ Au$$

En effet, la consommation de zinc est beaucoup plus considérable que ne l'indique cette réaction. En outre, nous avons observé que la précipitation n'est rapide qu'en présence de KCN en excès, et d'ailleurs, pendant l'opération, il se produit sur le zinc un dégagement d'hydrogène dû à la réaction du Zn sur l'alcali provenant de l'hydrolyse de KCN. Ces constatations nous ont conduit à admettre que la précipitation de l'or pourrait être due à un déplacement de l'or par l'hydrogène.

D'après Christy (1), en présence de cyanure de potassium, on aurait la réaction suivante :

$$2\ KAu(CN)^2 + 3\ Zn + 4\ KCN + 2\ H^2O$$
$$= 2\ Au + 2\ ZnK^2(CN)^4 + K^2ZnO^2 + 2\ H^2$$

(1) Eug. Prost, *Métallurgie des métaux autres que le fer*, p. 519 (Ed. 1924).

Cette interprétation explique la consommation plus grande de zinc. Il y a encore diverses réactions secondaires qui contribuent à l'accroître. Nous avons constaté en effet, que le zinc précipite, en même temps que l'or, un certain nombre d'autres métaux, tels que le cuivre, le nickel, le fer, etc...

Mais la précipitation du fer et du nickel par le zinc est très faible, alors que celle du cuivre est presque quantitative; cela résulte de la différence de stabilité des divers cyanures complexes: le ferrocyanure, le nickelocyanure sont des complexes plus parfaits que les cuprocyanures.

C'est ce que démontrent les expériences suivantes:

Précipitation du fer par le zinc

Dans une solution d'un sel de fer contenant 100 mg. de fer, on ajoute du cyanure de potassium jusqu'à dissolution complète du précipité d'abord formé. On fait bouillir la solution additionnée d'un gramme de poudre de zinc pendant 5 minutes. Après filtration et lavage, le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu. Pour oxyder tout le fer à l'état ferrique, on fait bouillir la solution après addition d'eau oxygénée, dont l'excès est détruit par l'ébullition. On titre ensuite cette solution avec une solution de chlorure titaneux très diluée. La quantité de fer retrouvée est presque nulle (0,25 mg. environ). Le zinc ne précipite donc que des traces de fer du ferrocyanure.

Précipitation du nickel par le zinc

Dans une solution d'un sel de nickel contenant 100 mg. de nickel, on ajoute du cyanure de potassium, puis 1 gr. de poudre de zinc. On fait bouillir pendant 5 minutes, on filtre et on lave. Le filtrat, acidulé, donne une coloration verte très intense. On dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique étendu. La solution est pratiquement incolore, et donne un faible précipité avec la diméthylgloxime. Le précipité est filtré, lavé, séché à 120° et pesé. La quantité de nickel trouvée n'est que 0,3 mg.

Précipitation du cuivre par le zinc

On traite une solution d'un sel de cuivre contenant 100 mg. de cuivre par du cyanure de potassium et 1 gr. de poudre de zinc. Après avoir fait bouillir pendant 5 minutes, on filtre et on lave. Le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu. La solution donne une coloration bleue très foncée, tandis que le filtrat est pratiquement incolore et donne un bleu céleste très faible par addition d'un excès d'ammoniaque. Le zinc précipite donc presque quantitativement le cuivre du cuprocyanure.

CHAPITRE III

CHOIX D'UN RÉACTIF COLORIMÉTRIQUE

Dans une prise d'essai de quelques grammes de minerai (prise variant avec la teneur) la quantité d'or peut être inférieure ou égale à 0,005 mg. On ne peut songer qu'à des méthodes colorimétriques.

Malatesta et Nola (1) ont employé l'acétate de benzidine pour reconnaître l'or dans une solution très diluée. Le sel d'or donne avec ce réactif une coloration bleue qui vire graduellement au violet. D'après les auteurs, la sensibilité de cette réaction est de l'ordre de 35 parties d'or pour 10.000.000 de parties de solution. Mais nous avons constaté que les sels ferriques donnent aussi une coloration bleue avec ce réactif.

E. Pozzi-Escot (2) a indiqué que, en ajoutant de l'acétate de phénylhydrazine et un excès d'acide organique (formique ou citrique) à une solution d'or, on obtient une coloration violette persistant plusieurs heures. La sensibilité de la réaction est de l'ordre de 1 partie d'or pour 500.000 parties de solution. Mais

(1) et (2) W.-W. Scott, *Stand. Méth. Chem. Anal.*, p. 193 (Ed. 1920).

on ne peut également employer cette réaction qu'en l'absence rigoureuse de sels ferriques.

Nous avons utilisé la réaction de Cassius (1) pour notre dosage. Nous verrons plus loin que, dans cette méthode, l'élimination rigoureuse du fer et du cuivre n'est pas nécessaire.

D'après Cassius, si l'on traite une solution de trichlorure d'or par le chlorure stanneux, la réaction suivante se produit :

$$2\ AuCl^3 + 3SnCl^2 = 3\ SnCl^4 + 2\ Au$$

Nous avons constaté que le précipité d'or formé par cette réaction présente, suivant les conditions de l'essai, un aspect différent. Si la réaction se fait dans une solution concentrée, *fortement chlorhydrique* (plus que 25 %), le précipité formé a une couleur caractéristique brune allant jusqu'au brun-noirâtre de l'or moléculaire. Si la réaction a lieu en solution fortement étendue, faiblement acide (4 ou 5 %), on obtient au contraire des colorations allant du rose au pourpre ; ce sont des mélanges d'or colloïdal et d'hydrate stannique.

Sensibilité de la réaction de Cassius

Nous avons fait des essais sur la réaction de Cassius pour trouver les limites de la sensibilité.

On prend une série de solutions d'or de différentes concentrations, on amène d'abord les volumes à

(1) *Treadwell, Chim. Anal. 1*, p. 250 (Ed. Française, 1925).

20 cm³, on ajoute 2 cm³ d'acide chlorhydrique et 2 cm³ d'une solution de chlorure stanneux *fraîchement préparée* et on dilue la solution à 50 cm³. Nous avons constaté que la coloration rose pourpre produite par 0,05 mg. d'or dans 50 cm³ de solution est nettement visible. Pour caractériser de très petites quantités d'or, on peut ramener les volumes des solutions à 5 cm³ et effectuer la colorimétrie dans des tubes à essai en verre *parfaitement incolore*. Dans ce cas, la coloration rose pourpre produite par 5 cm³ d'une solution comprenant *0,005 mg. d'or* (additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de chlorure stanneux), est très nette. Quand la concentration de l'or s'abaisse même à 0,003 mg. la coloration rose est encore visible, mais moins nette.

La limite inférieure de la sensibilité est donc de l'ordre de 1 partie d'or dans 1.000.000 de parties de solution.

D'autre part, si la quantité d'or est portée à 0,17 mg. dans 50 cm³ de solution, la coloration pourpre devient très foncée. Quand la concentration atteint 0,25 mg., la teinte est parfaitement noire, et la colorimétrie devient impossible. Donc, la limite supérieure de sensibilité de la réaction Cassius est de l'ordre de 0,17 mg. d'or dans 50 cm³ de solution, c'est-à-dire, *3,4 parties d'or dans 1.000.000 de parties de solution.*

Nous avons aussi constaté que la coloration de l'or produite par le chlorure stanneux est assez stable ; l'intensité de la teinte ne change pas pendant quelques

heures. On aurait évidemment grand intérêt à utiliser un appareil calorimétrique très sensible du type néphélo-absorptiomètre de Moll, ce qui reculerait certainement la limite inférieure de sensibilité.

Limites de la sensibilité

Réactifs : 2 cm^3 HCl + 2 cm^3 $SnCl^2$ (10 %).

Volume de la solution : 50 cm^3.

Au mg.	Coloration de la solution
0,01	invisible
0,02	—
0,03	rose à peine visible
0,04	légèrement rose
0,05 (sensibilité minima)	pourpre rosâtre très net
0,06	—
0,08	pourpre
0,10	—
0,12	—
0,15	—
0,17 (sensibilité maxima)	pourpre très foncé
0,20	pourpre noirâtre
0,22	—
0,25	noir

Destruction des teintes parasites

Nous avons indiqué plus haut que le zinc précipitait presque quantitativement le cuivre en même temps que l'or, et qu'il ne précipitait au contraire que des traces de fer et de nickel. La coloration des traces de sel ferrique présentes est complètement détruite par l'addition de chlorure stanneux, le sel ferreux formé étant pratiquement incolore.

Quant au cuivre, il ne gêne pas. Tout d'abord une partie du cuivre passe en solution, lorsqu'on fond le minerai à la potasse et qu'on reprend par l'eau chaude. La dissolution est d'autant plus importante que la potasse est plus concentrée; par suite la quantité de cuivre restant sous forme de $Cu(OH)^2$ dans le résidu d'oxyde de fer et d'or est faible, et ne donne qu'une coloration bleue très légère dans la solution d'acide chlorhydrique. D'ailleurs cette coloration, comme celle des sels ferriques, est aussi détruite dans la réduction au chlorure stanneux.

Par contre, nous n'avons pas pu résoudre le problème dans le cas de la présence de traces de nickel.

Choix d'un verre

La précision du dosage de l'or dépend évidemment de l'appareillage colorimétrique. Nous avons utilisé des verres calibrés ($2r = 3$cm., $h = 9$ cm.) parfaitement incolores et à fond plat. La coloration rose ou pourpre de l'or se voit mal dans le colorimètre

Duboscq. Quand on fait le dosage, on place donc les verres contenant les solutions sur un fond blanc dépoli, et on compare les intensités des différentes teintes en les regardant en profondeur ; la coloration est évidemment d'autant plus nette, que la colonne de solution est plus profonde.

Technique du dosage de l'or dans un minerai

On chauffe doucement dans un creuset de fer 5 ou 10 gr. de potasse jusqu'à ce que la masse fondue devienne transparente et tranquille, et on y ajoute alors 1 ou 2 gr. de minerai d'or finement porphyrisé et préalablement mélangé avec 1 ou 2 gr. de nitrate de potassium pulvérisé. La durée de la fusion est de 15 minutes environ. Quand elle est finie, on met le creuset dans un becher de 600 cm^3, et on reprend la masse fondue encore très chaude par l'eau bouillante. La réaction est très violente. Pour qu'il n'y ait pas de perte de liqueur par les projections, on couvre le becher avec un verre de montre, et on souffle, à l'aide d'une pissette, le jet d'eau par le bec du becher. Si l'on reprend la masse refroidie, la désagrégation est beaucoup plus pénible. On dilue la solution à 200 cm^3 environ par l'eau bouillante, on filtre à chaud dans un creuset de Norton et on lave deux ou trois fois à l'eau bouillante. Le résidu est alors mis à digérer dans le creuset même avec une solution bouillante de cyanure de potassium à 5 % (3 fois), chaque digestion durant deux minutes. Le résidu ne se dissout pas complète-

ment ; on le lave à l'eau bouillante. Le filtrat additionné d'un demi-gramme de poudre de zinc est porté à l'ébullition pendant 5 minutes. Si tout le zinc se dissout au bout de 5 minutes, il faut en ajouter encore un peu. On laisse déposer complètement le résidu, on décante la liqueur surnageante et on lave plusieurs fois par décantation à l'eau bouillante. Comme le résidu est lourd, on peut, avec un peu d'habitude, le retenir quantitativement dans le becher. On dissout ensuite le résidu par addition de 5 cm^3 d'acide chlorhydrique bromé. La dissolution est presque instantanée. On évapore la solution jusqu'à ce que l'excès de brome soit complètement chassé et que le volume de la solution soit amené à 2 ou 3 cm^3 environ. On verse cette solution dans un verre colorimétrique, puis on ajoute à la liqueur 2 ou 3 cm^3 d'une solution de chlorure stanneux à 10 % *fraîchement préparée*, on dilue à un volume convenable et on compare la coloration produite à celle d'une solution étalon additionnée de mêmes quantités de réactifs et diluée au même volume.

S'il y a de l'argent dans le minerai, le précipité de AgCl et AgBr formé par l'acide chlorhydrique et le brome ajoutés, doit être filtré avant l'addition de chlorure stanneux.

En raison de sa simplicité, cette méthode permet d'effectuer deux essais en une heure.

Dosage de l'or dans des mélanges synthétiques de Au, SiO^2, Fe^2O^3 et CuO

Pour vérifier notre méthode de dosage de l'or, nous avons fait des essais sur des mélanges synthétiques renfermant 50 % de SiO^2, 30 % de Fe^2O^3 et 20 % de CuO, et additionnés de différentes quantités d'or en solution. Les mélanges sont séchés. Sur les produits secs, on fait les fusions à la potasse. Après la reprise par l'eau et la filtration, on fait digérer trois fois le résidu sur le filtre par la solution de cyanure de potassium. L'or est ensuite précipité dans le filtrat par 0,5 gr. environ de poudre de zinc. Après l'avoir décanté, on dissout le résidu dans 2 ou 3 cm^3 d'acide chlorhydrique additionné de brome. L'excès d'acide et de brome est chassé par ébullition. On verse ensuite cette solution dans un tube à essai, on ajoute 2 cm^3 de la solution de $SnCl^2$ et on dilue à 5 ou 10 cm^3. La coloration produite est alors comparée à celle d'une solution étalon, additionnée de quelques gouttes de HCl et 2 cm^3 de la solution de $SnCl^2$, et diluée au même volume que la solution à doser. Nous avons constaté que presque tout l'or est retrouvé; cependant la précision des résultats nécessite beaucoup de soins dans la manipulation.

Cette méthode nous permet de doser, sans difficultés, l'or dans un minerai n'en contenant que 3 ou 4 grammes par tonne ; la prise pour l'analyse sera de 3 ou de 2 grammes de minerai. Par contre, notre méthode s'est montrée inapplicable aux dosages de l'or dans les minerais plus pauvres (2 gr. d'or par tonne de minerai).

Résultats des dosages

Au pris mg.	Au trouvé mg.
0,015	0,013
0,015	0,014
0,01	0,009
0,01	0,008
0,008	0,008
0,008	0,007
0,005	0,004
0,005	0,004

Résumé

Résumons en quelques lignes la technique du dosage de l'or :

1° Fusion du minerai à la potasse additionnée d'un oxydant (KNO^3 ou Na^2O^2).

2° Filtration sur un creuset de Norton et reprise par l'eau.

3° Extraction de l'or du résidu resté sur le filtre par une solution de cyanure de potassium bouillante à 5 %.

4° Précipitation de l'or dans la solution de cyanure complexe par la poudre de zinc.

5° Dissolution de l'or précipité par l'acide chlorhydrique bromé.

6° Dosage colorimétrique de l'or par le chlorure stanneux, en milieu d'acidité bien déterminée.

QUATRIÈME PARTIE

Dosage rapide du silicium dans les fontes

QUATRIÈME PARTIE

Méthode rapide de dosage du silicium dans les fontes

On sait que la méthode classique de dosage de la silice est relativement longue, surtout quand on insolubilise la silice par l'acide sulfurique (cas des fers, fontes, aciers).

Pour le contrôle de l'élaboration des fontes au four électrique, nous avons été amené à rechercher une méthode rapide de dosage du silicium.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Le principe de la méthode est basé sur la formation de la combinaison jaune, acide silicomolybdique,

$$SiO^2.12\ MoO^3.2\ H^2O \quad (1)$$

Cette réaction est très sensible. Nous avons constaté qu'une quantité de 0,1 mg. de silicium dans 50 cm^3 de solution donne, avec l'acide molybdique, une coloration jaune, nettement perceptible. On peut donc déterminer colorimétriquement la teneur en silicium d'une fonte ou d'un acier assez rapidement, si la séparation de la silice et du fer est possible en quelques minutes.

Etude de la limite de sensibilité de la réaction

Nous avons systématiquement étudié la sensibilité de la réaction de l'acide silicomolybdique par le procédé suivant:

(1) L. Malaprade, *Annales de Chimie, 11*, p. 180 (1929).

On prépare une liqueur de silicate alcalin renfermant 0,1 mg. de Si par 1 cm^3. On prend 12 cm^3 de cette solution (= 1,2 mg. Si), on y ajoute 20 cm^3 d'eau, 4 cm^3 d'une solution de molybdate de sodium à 20 % et 5 cm^3 d'acide chlorhydrique 1/4, puis on dilue à 50 cm^3. La coloration jaune de l'acide silico-molybdique produite dans cette solution est prise comme type.

La méthode colorimétrique que nous avons employée est la méthode de *Comparaison à Epaisseur Variable.*

Nous avons utilisé le colorimètre Duboscq constitué essentiellement par deux éprouvettes fixes à fond bien plat et transparent, éclairé par en bas, et contenant des solutions qui sont examinées d'en haut à travers deux prismes transparents, qui peuvent se déplacer suivant l'axe des éprouvettes par la manœuvre de deux vis moletées. Les épaisseurs des couches liquides traversées par la lumière sont lues directement sur les échelles graduées. Un dispositif optique assure la juxtaposition des plages qu'on amène à égalité de coloration.

Nous avons recherché si la loi de Beer (proportionalité entre la concentration et l'intensité de coloration) était vérifiée pour les solutions considérées.

Pour cela, nous avons fait les essais suivants : nous avons comparé, à une solution type contenant 1,2 mg. de Si dans 50 cm^3, des solutions de teneurs croissantes en Si : 0,15 mg., 0,3 mg., 0,6 mg..... de Si dans 50 cm^3, et nous avons noté dans chaque cas le

rapport des épaisseurs donnant la même intensité de coloration.

$$\frac{e}{e'} = \frac{\text{épaisseur de la solution type}}{\text{épaisseur de la solution de concentration variable}}$$

Les résultats obtenus ont été portés dans le diagramme ci-contre: nous avons porté en abscisse les concentrations variables de la solution, et en ordonnée les rapports e/e'.

La courbe obtenue montre que la loi de Beer est vérifiée de façon satisfaisante pour des *concentrations inférieures à 2,4 mg. de silicium* par 50 cm³ de liqueur.

Par conséquent, pour des concentrations inférieures à cette valeur, le rapport des concentrations est inversement proportionnel au rapport des épaisseurs; c'est-à-dire qu'on a la relation:

$$\frac{c'}{c} = \frac{e}{e'}$$

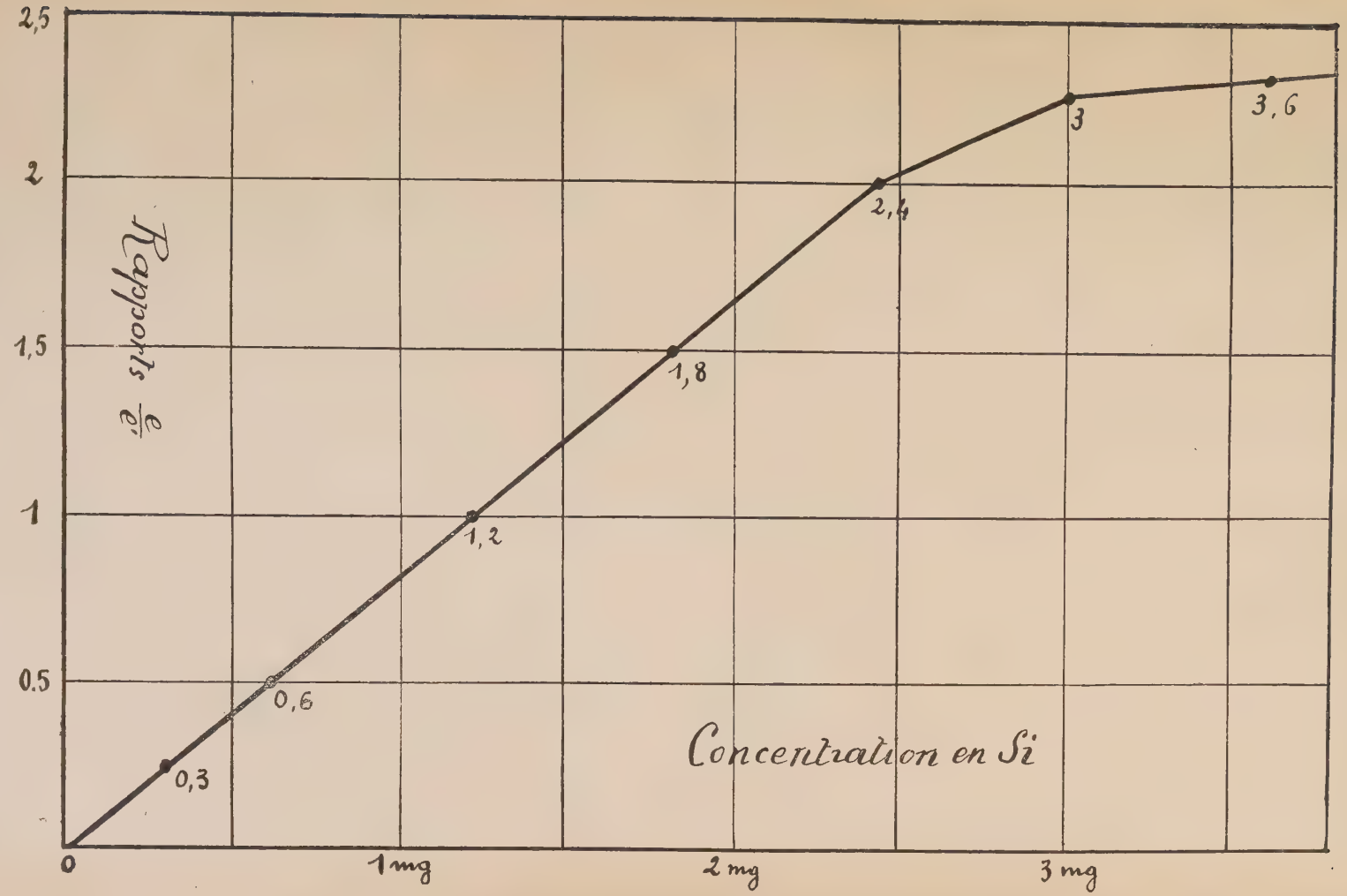
dans laquelle c est la concentration de la solution type, et c' la concentration de la solution à doser.

On en tire:

$$c' = c \times \frac{e}{e'}$$

Le phosphore donne aussi, avec l'acide molybdique, une combinaison jaune, l'acide phosphomolybdique,

$P^2O^5.24\ MoO^3.3\ H^2O$. Mais, d'après MALAPRADE, la coloration de cet acide peut être rapidement détruite par addition d'acide tartrique, tandis que celle de l'acide silicomolybdique reste inaltérée. Pourtant, si la quantité de phosphore est excessivement grande par rapport à la quantité de silicium (par exemple 20 fois plus de P que de Si), la coloration de l'acide silicomolybdique est plus ou moins diminuée, par suite de la quantité énorme d'acide tartrique ajoutée. Nous avons constaté que, pour détruire la coloration produite par 1 mg. de phosphore, il faut ajouter 200 mg. environ d'acide tartrique.


2,5
2
1,5
1
0.5
0
1mg
2mg
3mg
Rapports $\frac{e}{e'}$
Concentration en Si
0,3
0,6
1,2
1,8
2,4
3
3,6

CHAPITRE II

TECHNIQUE DU DOSAGE

En nous basant sur le principe indiqué plus haut, nous pouvons doser le silicium dans les fontes par le procédé suivant: la fonde est attaquée par l'acide nitrique, la solution est traitée par un *grand excès de potasse,* le précipité d'hydroxyde ferrique est filtré et le silicium est ensuite dosé colorimétriquement dans le filtrat.

Mode opératoire

On attaque 0,3 gr. ou 0,5 gr. de fonte, ou 2 gr. d'acier par 10 à 15 cm^3 d'acide azotique (d = 1,2). Quand la réaction est finie, on dilue la solution à 30 cm^3. Pour détruire la coloration dûe aux composés Eggertz, on ajoute peu à peu, à la solution à l'ébullition, un gramme de persulfate d'ammonium solide. La solution est ensuite diluée à 100 cm^3, et versée goutte à goutte dans une solution bouillante de 50 gr. de potasse dissoute dans 150 cm^3 d'eau et placée dans un becher en *fer*. Pendant le mélange, la solution de potasse doit être agitée constamment et vigoureusement. On fait bouillir ensuite pendant 5 minutes.

Après avoir laissé refroidir pendant 2 minutes, on dilue la solution à 300 cm^3 dans un ballon préalablement jaugé à 70°-80° C, température de l'essai. On agite vigoureusement pendant 30 secondes, on filtre immédiatement et on rejette la première portion de filtrat.

Sans attendre que la filtration soit finie et que le filtrat soit refroidi, on en prend 25 ou 50 cm^3 avec une pipette préalablement jaugée à 40° C environ, et on ajoute 4 cm^3 de solution de molybdate de sodium à 20 % et l'acide chlorhydrique 1/4, d'abord jusqu'à neutralisation, puis en faible excès, 3 ou 4 cm^3 environ. Après avoir agité pendant une minute, on y verse une solution d'acide tartrique à 10 % à raison de 2 cm^3 pour un milligramme de phosphore. La solution est ensuite examinée dans un colorimètre à côté d'une solution type contenant exactement 1,2 mg. de silicium, additionnée de mêmes réactifs et diluée au même volume. En divisant la lecture colorimétrique de la solution type par celle de la solution examinée, on obtient le rapport colorimétrique; on peut avoir immédiatement la teneur en silicium en cherchant le point correspondant à la courbe d'étalonage.

Comme cette méthode de dosage du silicium dans la fonte ou dans l'acier est très simple et très rapide, on peut, avec un peu d'habitude, effectuer quatre ou cinq dosages dans une heure.

Remarque 1. — Les résultats obtenus sont toujours un peu faibles à cause de l'absorption d'une petite partie de silicium par la masse énorme d'hydroxyde

de fer. Pour obtenir des résultats précis, il faut observer strictement les conditions suivantes :

a) la solution provenant de l'attaque par l'acide azotique doit être diluée à 80 ou 100 cm^3, avant d'être versée dans la solution de potasse ;

b) il faut toujours faire couler goutte à goutte la solution de fer dans la solution de potasse bouillante, et non pas l'inverse.

On peut récupérer la majeure partie du silicium retenu par le précipité de fer en recommençant le traitement. Le précipité, filtré et lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, est dissous dans l'acide azotique ; on verse cette solution dans la solution de potasse bouillante comme la première fois et on dose le silicium comme il a été indiqué plus haut. Mais, malheureusement, la filtration du précipité étant très pénible, le procédé par double traitement diminue l'intérêt de la méthode.

Remarque 2. — La solution de potasse concentrée et bouillante attaque considérablement le verre, c'est pourquoi nous utilisons un becher en fer ; mais après dilution et refroidissement, l'action est faible et négligeable. Toutefois, la quantité de silicium contenue dans la potasse employée doit être préalablement déterminée par la même méthode colorimétrique et soustraite de la quantité de silicium trouvée dans la fonte ou dans l'acier.

Remarque 3. — Nous avons constaté que la coloration jaune de l'acide silicomolybdique n'était pas très

stable et diminuait sensiblement d'intensité après quelques heures.

Résultats des dosages

Fonte grise (Prise : 0,3 gr.)

Si calculé (1) mg.	Si trouvé mg.	% de Si calculé	% de Si trouvé
—	—	—	—
0,75	0,71	2,99	2,84
—	0,68	—	2,70
—	0,72	—	2,84
1,10	1,04	—	2,83
—	1,00	—	2,69
—	1,08	—	2,92
—	1,02	—	2,80

Fonte blanche (Prise : 0,5 gr.)

Si calculé (1) mg.	Si trouvé mg.	% de Si calculé	% de Si trouvé
—	—	—	—
0,78	0,72	0,78	0,72
—	0,74	—	0,74
0,95	0,90	—	0,74
—	0,91	—	0,74
—	0,86	—	0,70

(1) Calculé d'après le chiffre trouvé par la méthode classique.

Fonte Thomas (Prise : 1 gr.)

Si calculé (1) mg.	Si trouvé mg.	% de Si calculé	% de Si trouvé
—	—	—	—
0,41	0,36	0,25	0,22
—	0,37	—	0,23
—	0,35	—	0,22
0,32	0,29	—	0,22
—	0,28	—	0,22

Acier Standard Sample de B. S. (Prise : 2 gr.)

Si calculé (2) mg.	Si trouvé mg.	% de Si calculé	% de Si trouvé
—	—	—	—
0,23	0,19	0,14	0,11
—	0,20	—	0,12
—	0,17	—	0,10
—	0,19	—	0,11
—	0,17	—	0,10
—	0,19	—	0,11

(1) Calculé d'après le chiffre trouvé par la méthode classique.
(2) D'après le chiffre de « Bureau of Standard, Département of Commerce, Washington ».

Conclusion de la quatrième partie

Dans cette partie de notre travail, nous avons mis au point une méthode simple et rapide de dosage du silicium dans les fontes. Nous résumerons en quelques mots suivants :

On attaque la fonte par l'acide azotique (d = 1,2), on ajoute, à l'ébullition, un peu de persulfate d'ammonium, on verse la solution dans une liqueur de potasse bouillante, on étend à un volume mesuré, on filtre, on prend une partie aliquote, et on dose colorimétriquement le silicium par addition de molybdate de sodium et d'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus sont satisfaisants, au point de vue industriel, dans le cas des fontes (précision de 5 à 8 % en valeur relative), mais ne sont pas assez précis dans le cas des aciers.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous résumerons dans nos conclusions générales les points originaux de notre travail.

I. Dans la première partie, nous avons montré que le lavage de l'acide métastannique dans un champ électrique permettait d'effectuer une bonne séparation quantitative de l'étain d'avec le bismuth, le plomb et le cadmium.

Nous avons réussi à doser volumétriquement le bismuth à partir de BiOI. Le procédé est assez long, mais fournit des résultats très exacts.

Nous avons décrit une méthode *volumétrique* originale de dosage du plomb, méthode très rapide et très précise, et d'une application générale.

II. Dans la deuxième partie, nous avons mis au point un procédé de séparation de l'acide vanadique d'avec l'acide phosphorique (volatilisation de $VOCl^3$ par ClH gazeux).

III. Dans la troisième partie, nous avons mis au point une méthode de dosage rapide de l'or dans un minerai *par voie humide*.

IV. Et enfin, dans la dernière partie, nous avons essayé d'établir un procédé de dosage également rapide du silicium dans les fontes.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté:

MÉTALLURGIE DU TUNGSTÈNE.

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 1er Février 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences:
L. LEAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Nancy, le 2 Février 1933.

Le Recteur de l'Académie :
L. BRUNTZ,
Président du Conseil de l'Université.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-Propos 11

PREMIÈRE PARTIE

Séparation de Sn, Bi, Pb et Cd

Introduction 15

Chapitre I. — *Dosage gravimétrique de l'étain* 18
Technique du lavage de l'acide métastannique 19
Dosage volumétrique de l'étain 21

Chapitre II. — *Dosage du bismuth* 25
Séparation du bismuth d'avec le plomb 30
Séparation du bismuth d'avec le cadmium 32

Chapitre III. — *Dosage volumétrique du plomb* 33
Dosage du plomb en présence du cadmium 35
Dosage du plomb en présence de l'étain 36
Dosage du plomb en présence du zinc 37
Dosage du plomb en présence de l'argent 37

Chapitre IV. — *Dosage du cadmium* 39
Séparation du cadmium d'avec le plomb 40

Chapitre V. — *Analyse de l'alliage de Wood* 43

DEUXIÈME PARTIE

Séparation de P, As, V, Al, Fe, Ti, etc...

INTRODUCTION 51

CHAPITRE I. — *Essais sur la volatilisation de l'acide vanadique par le gaz chlorhydrique* 54

CHAPITRE II. — *Séparation de l'acide vanadique d'avec l'acide phosphorique et l'alumine* 58
Dosage de l'acide phosphorique et de l'alumine 59

CHAPITRE III. — *Dosage du vanadium* 61
Dosage des traces de vanadium en présence de titane 64

CHAPITRE IV. — *Analyse du minerai de vanadium* 66

TROISIÈME PARTIE

Dosage rapide de l'or dans le minerai

INTRODUCTION 79

CHAPITRE I. — *Attaque du minerai* 80

CHAPITRE II. — *Extraction de l'or par KCN* 83
Précipitation de l'or par le zinc 84

CHAPITRE III. — *Choix d'un réactif colorimétrique* .. 87
Sensibilité de la réaction de Cassius 88
Technique du dosage de l'or dans un minerai 92

QUATRIÈME PARTIE

Dosage rapide du silicium dans les fontes

CHAPITRE I. — *Principe de la méthode* 101

CHAPITRE II. — *Technique du dosage* 105